

ÜBER DIE SYNTHESE VON SUBSTITUIERTEN
TETRAPHENYLCYCLOPENTADIENONEN

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des

Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Joachim Reusch
aus Sonneberg/Thür.

1971

ÜBER DIE SYNTHESE VON SUBSTITUIERTEN
TETRAPHENYLCYCLOPENTADIENONEN



Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des

Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Joachim Reusch
aus Sonneberg/Thür.



Gutachter: Prof. Dr. W. Broser

Prof. Dr. H. Kurreck

Tag der mündlichen Prüfung: 19.3.1971

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr.W.Broser im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt .

Ich danke meinem verehrten Lehrer für die Überlassung des Themas, für die mir großzügig zur Verfügung gestellten Mittel und für die stets erfahrene Förderung.

Herrn Professor Dr.H.Kurreck möchte ich herzlich für viele wertvolle Ratschläge und für seine ständige Hilfsbereitschaft sowie für die Aufnahme und Diskussion der EPR-Spektren danken.
Den Damen H.Gerlach und A.Wirth gilt mein Dank für die Unterstützung bei der Ausführung der Messungen.

Inhaltsübersicht

1.	Einleitung	6
2.	Problemstellung	9
3.	Synthesen der Tetraphenylcyclopentadienone	10
3.1	Substituierte Tetraphenylcyclopentadienone	10
3.2	Kondensations - Variante	15
4.	Zur Frage des Mechanismus der Kondensation mono-p-substituierter Benzile und Dibenzyl- ketone zu Tetraphenylcyclopentadienonen	19
4.1	Spektroskopische Untersuchung der Tetra - phenylcyclopentadienone	21
4.1.1	Elektronenspektren der Tetraphenylcyclo- pentadienone	21
4.1.2	Massen-, Ultrarot- und NMR-spektroskopische Untersuchungen der Tetraphenylcyclopenta - dienone	25
4.2	Überführung der Tetraphenylcyclopentadien - one in ZIEGLERsche Radikale und deren spek - troskopische Untersuchung	28
4.2.1	Synthese und Eigenschaften der Pentaphenyl - cyclopentadienole	29
4.2.2	Synthese und Eigenschaften der Pentaphenyl - cyclopentadienylbromide	30
4.2.3	Darstellung und Eigenschaften der freien Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikale	32
4.2.3.1	Elektronenspektren der Freien Radikale	33
4.3	Überführung der Tetraphenylcyclopentadien - one in Hexaarylbenzole	38
4.4	Reduktion zu Metallketylen und deren EPR - spektroskopische Untersuchung	41
4.5	Zur Darstellung von Tetraphenylcyclopenta - dienonen des Typs <u>h</u>	44
4.5.1	Eindeutige Synthese des Typs <u>h</u>	44
4.5.2	Kondensation von gemischt substituierten Verbindungen zum Typ <u>h</u>	46
4.5.3	Synthese nach G. SCHRAUZER	48

5.	Weitere Reaktionen der Tetraphenylcyclopentadienone	50
6.	Diskussion der Ergebnisse	52
7.	Präparativer Teil	57
7.1	Substituierte Tetraphenylcyclopentadienone	57
7.2	Substituierte Pentaphenylcyclopentadienole	64
7.3	Substituierte Pentaphenylcyclopentadienylbromide	71
7.4	Freie Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikale	74
7.5	Substituierte Hexaphenylbenzole	75
7.6	Substituierte Tetraphenylthiophene und -1,1-dioxide	78
8.	Zusammenfassung	79
9.	Literaturverzeichnis	82

Publikationen

Die Ergebnisse der vorliegenden Dissertationschrift wurden zum Teil bereits in Fachzeitschriften publiziert :

- 1.) W.BROSER, J.REUSCH, H.KURRECK u. P.SIEGLE
Chem.Ber. 102, 1715 (1969)
- 2.) W.BROSER, H.KURRECK, P.SIEGLE u. J.REUSCH
Z.Naturforsch. 24b, 685 (1969)

Die publizierten Ergebnisse wurden in diese Dissertation nochmals aufgenommen, um eine zusammenfassende Darstellung der gestellten Aufgabe zu ermöglichen.

1. Einleitung

Das Tetraphenylcyclopentadienon - im Jahre 1925 gleichzeitig von K. ZIEGLER und G. Ulich auf verschiedenen Wegen synthetisiert¹⁾²⁾ - hat im Zuge der Entwicklung der Chemie kleiner Ringe immer wieder Anlaß zu interessanten Untersuchungen gegeben. Hier sind die Arbeiten von W. DILTHEY³⁾ über Eigenfarbe und Halochromie der Fünfring-Ketone zu nennen, ferner ausgedehnte Untersuchungen über das chemische Verhalten dieser Körperklasse (Oxydation, Reduktion, DIELS-ALDER-Reaktion u.ä.) und schließlich eingehende Arbeiten über spektroskopische Eigenschaften dieser Substanzen⁴⁾.

Mit diesen Arbeiten wuchs das Bedürfnis nach verschiedenartig substituierten Verbindungen, wodurch neue Synthesewege erforderlich wurden, eine Entwicklung, die durch DILTHEYs ebenso einfache wie übersichtliche Kondensation von Benzilen und Dibenzylketonen zu den entsprechenden Tetraphenylcyclopentadienonen einen gewissen Abschluß fand.

Erneut wurde das Interesse an den Fünfring-Ketonen wach, als durch die Anwendung der HMO-Theorie Voraussagen über präparativ noch nicht zugängliche Verbindungen möglich wurden und im Jahre 1947 das erste organische Freie Radikal - das Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikal - mit Hilfe der EPR-Spektroskopie untersucht wurde. So sagt zum Beispiel das einfache HMO-Modell angewendet auf das Cyclopentadienylsystem für dessen Anion aromatisches Verhalten voraus, während das entsprechende Radikal und auch das Kation (beide besitzen eine geringe Delokalisationsenergie) wenig beständig sein sollten. In Übereinstimmung zur Berechnung hat man das Cyclopentadienyl-Anion darstellen und seine Metallkomplexe mit denen anderer aromatischer Verbindungen vergleichen können (z.B. Ferrocen⁵⁾), während das Kation sowie das Radikal erst durch den stabilisierenden Einbau von Phenylgruppen nachgewiesen werden konnten.

Zentrale Ausgangsverbindung für die Darstellung beider Spezies ist das Tetraphenylcyclopentadienon:

K. ZIEGLER und B. SCHNELL¹⁾ konnten durch Überführung des aus der Stammverbindung zugänglichen Tetraphenylcyclopentadienols in das Bromid durch homolytische Abspaltung des Bromatoms das Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikal als beständige purpurrote Substanz isolieren, während R. BRESLOW im Jahre 1963 durch Behandlung des Pentaphenylcyclopentadienols mit BF_3 das Kation mit Hilfe der EPR-Spektroskopie nachweisen konnte⁶⁾. Im Folgenden sei das Interesse an Tetraphenylcyclopentadienonen als zentraler Ausgangssubstanz für die entsprechenden Pentaphenylcyclopentadienyl-Verbindungen aus dieser Sicht kurz begründet:

Im EPR-Spektrum des Pentaphenylcyclopentadienyl-Kations sollte ein Triplett-Signal auftreten. Stehen nämlich für die Besetzung zweier entarteter Orbitale zwei p_z -Elektronen zur Verfügung, findet keine Spin-Kompensation statt (vgl. Termschema), vielmehr werden beide Orbitale besetzt, weil dieser Zustand der höheren Multiplizität entspricht. Die Besetzung nur eines der beiden Orbitale unter Spinkompensation hingegen würde zur Ausbildung eines Singulettzustandes führen.

Diese Vorstellung hat jedoch nur dann uneingeschränkt Gültigkeit, wenn das Cyclopentadienyl-Kation eine strenge Pentagon-Symmetrie aufweist. Durch Störung dieser Symmetrie (Pseudo-JAHN-TELLER-Effekt) kann jedoch die Energie des tiefsten Singulett-Terms unter die des Triplett-Terms absinken und bei genügend kleinem Termabstand (im Bereich von kT) könnte eine thermische Anregung stattfinden.

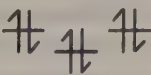
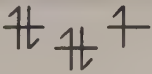
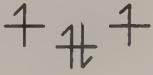
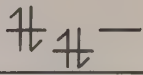
Anion ${}^1\Sigma_0$	Radikal ${}^2\Sigma_{1/2}$	Kation ${}^3\Sigma_1$ Triplett	${}^1\Sigma_0$ Singulett
			
			
			
			

Abb. 1 HMO-Termlage der bindenden Orbitale des Cyclopentadienyl-systems

Danach ergibt sich für das Cyclopentadienyl-Kation entweder ein Triplett-Grundzustand oder ein durch den beschriebenen Effekt hervorgerufenen Singulett-Triplett-Gleichgewicht. R. BRESLOW, H.W. CHANG und W.A. YAGER⁶⁾ haben durch Messung der Temperaturabhängigkeit des Triplett-Signals die Energiedifferenz des festgestellten Gleichgewichtes ermitteln können. Danach ist der Triplett-Zustand um ca. 500 cal/Mol energiereicher; in dem für das Pentachlorcyclopentadienyl-Kation ebenfalls beobachteten Gleichgewicht hingegen ist der Termabstand praktisch gleich null. Diese Ergebnisse lassen eine Substituentenabhängigkeit vermuten, ein Effekt, der durch Untersuchungen von W. BROSER und H. KURRECK im vergleichbaren p-substituierten Pentaphenylcyclopentadienyl-System bestätigt werden konnte⁷⁾.

Derartige Ergebnisse bedürfen natürlich der Bestätigung durch Untersuchungen an einer Vielzahl verschieden substituierter Verbindungen, die wiederum die Synthese möglichst lückenloser Reihen von Tetraphenylcyclopentadienonen verlangt. Diese Forderung resultiert auch aus EPR-spektroskopischen Untersuchungen der Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikale, die ja ebenfalls über diese Stoffklasse dargestellt werden können. Da das ungepaarte freie Elektron der Radikale durch Elektronenspinresonanz zu Aussagen über die Spindichteverteilung genutzt werden kann, und da diese Methode Aufschlüsse über Struktur und mögliche Vorzugskonstellationen der Molekeln gibt und ähnlich der NMR-Spektroskopie Aussagen über die Konstitution der betrachteten Radikale möglich sind, können Rückschlüsse auf die Stammsubstanz selbst gezogen werden. Durch systematische Vergleiche von Verbindungen verschiedenen Substitutionsgrades und unterschiedlicher Substituenten können dann generelle Aussagen über bestehende Abhängigkeiten von Grad und Art der Substitution getroffen oder schon bekannte Gesetzmäßigkeiten bestätigt oder erweitert werden.

2. Problemstellung

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, in einer systematischen Untersuchung unter Verwendung und Variation verschiedenartiger Synthesen einige Serien p-substituierter Tetraphenylcyclopentadienone und Pentaphenylcyclopentadienyl-Verbindungen (Carbinole, Bromide und Freie Radikale) in analytisch reiner und spektroskopisch gesicherter Form darzustellen.

Da die Pentaphenylcyclopentadienyl-Verbindungen grundsätzlich über die Tetraphenylcyclopentadienone erhältlich sind, besteht das Problem der Arbeit auch in der Frage nach der Darstellbarkeit beliebig substituierter Verbindungen, wobei neben den para-substituierten auch ortho-substituierte und die präparativ schwieriger zugänglichen gemischt-para-substituierten Tetraphenylcyclopentadienone berücksichtigt werden sollen.

Die erhaltenen Verbindungen sollen hinsichtlich ihrer Eigenschaften und des spektroskopischen Verhaltens mit bereits bekannten Tetraphenylcyclopentadienonen verglichen werden und es ist zu prüfen, inwieweit diese Substanzen Zugang zu neuen Stoffklassen ermöglichen.

Wie später gezeigt wird, (vgl.Kap.4), ist bei Anwendung der wichtigsten Synthese - der Kondensation nach W. DILTHEY und F. QUINT - bei Einsatz monosubstituierter Komponenten die Konstitution der gebildeten Tetraphenylcyclopentadienone nicht eindeutig. Deshalb soll in dieser Arbeit gerade dem Mechanismus dieser Kondensation besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden und es sind Wege zu suchen, durch weitere Umsetzungen oder unter Zuhilfenahme spektroskopischer Methoden die Substituenten-anordnung der gebildeten Tetraphenylcyclopentadienone aufzuklären.

3. Synthesen der Tetraphenylcyclopentadienone

3.1. Substituierte Tetraphenylcyclopentadienone

Im Jahre 1925 wurde die Synthese des Grundkörpers, des Tetraphenylcyclopentadien-(2.4)-on-(1), gleichzeitig von zwei Arbeitskreisen bekanntgegeben, die auf verschiedenen Wegen zu dem gleichen Produkt gelangten.

Durch Kondensation eines Mols Formaldehyd mit zwei Molen Desoxybenzoin erhielten K. ZIEGLER und B. SCHNELL¹⁾ das Tetraphenylpentandion-(1.5), aus welchem durch reduktive Cyclisierung das Tetraphenylcyclopentandiol-(1.2) und aus diesem durch Dehydratisierung das Tetraphenylcyclopentadien-(2.4) entsteht. Durch Hydrolyse des nach der Kondensation mit p-Nitrosodimethylanilin gebildeten Anils wird schließlich die Ketogruppe in den Cyclopentadienring eingeführt.

Diese Methode erlaubt prinzipiell auch die Synthese substituierter Tetraphenylcyclopentadienone⁸⁾, jedoch erweist sich der Reaktionsweg nicht als allgemein anwendbar. So ist es uns beispielsweise nicht gelungen, durch Kondensation von α -p-Dimethylaminodesoxybenzoin oder β -p-Dimethylaminodesoxybenzoin die entsprechenden p-dimethylaminosubstituierten Tetraphenylcyclopentadienone zu erhalten.

Auf einem ähnlichen Reaktionsweg (vgl. Abb. 11, S. 45) konnten wir durch Kondensation von substituiertem „Chalkon“ mit Desoxybenzoin zu dem entsprechenden Pentandion-(1.5) und dessen weiterer Umsetzung (wie vorstehend beschrieben) substituierte Tetraphenylcyclopentadienone erhalten. Da bei Anwendung dieser Methode hinsichtlich der Stellung der Substituenten im späteren Tetraphenylcyclopentadienon kein Zweifel herrscht, also „gezielte“ Synthesen zu Vergleichszwecken durchgeführt werden können, haben wir trotz der geringen Ausbeuten einiger Zwischenstufen versucht, einige Tetraphenylcyclopentadienone des Typs h auf diesem Wege herzustellen (vgl. Kap. 4.5.1).

G. ULICH und H. LÖWENBEIN²⁾ kondensierten Diphenylmaleinsäure

anhydrid und Phenylelessigsäure und setzten das erhaltene Benzoldiphenylmaleid mit Phenylmagnesiumbromid um. Das entstandene Tetraphenylpentadienolon ließ sich durch Behandlung mit alkoholischen Laugen oder besser mit Essigsäure/Salzsäure in Tetraphenylcyclopentadienon überführen.

Wir haben diese Synthesemöglichkeit nicht genauer untersucht, weil hinsichtlich der Substituentenstellung bei nicht total substituierten Verbindungen ebenfalls Fragen offen bleiben und die Ausbeuten von anderen Verfahren übertroffen werden.

Der einfachste, übersichtlichste und in den meisten Fällen zum Erfolg führende Weg in die Reihe der substituierten Tetraphenylcyclopentadienone ist die von W. DILTNEY und F. QUINT¹⁰⁾ angegebene Kondensation von 1.2-Dioxo-1.2-diphenyläthan (Benzil) und 1.3-Diphenyl-aceton (Dibenzylketon) in alkalischer KOH, die in guter Ausbeute die Stammverbindung dieser Stoffklasse zugänglich macht (vgl. Abb 2).

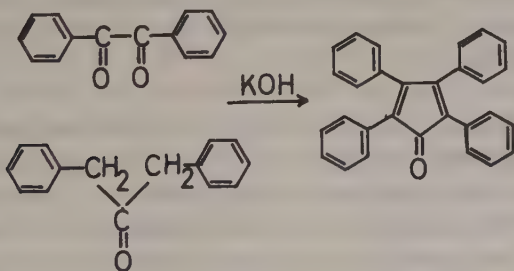


Abb.2 Kondensation nach W.DILTNEY und F.QUINT

Mit wechselnden Ausbeuten sind auf diesem Wege die meisten der von uns synthetisierten substituierten Tetraphenylcyclopentadienone hergestellt worden. Die erforderlichen Ausgangsverbindungen, mono- und disubstituierte Benzile und Dibenzylketone, sind literaturbekannt oder von uns hergestellt worden^{11) 12)}.

Hinsichtlich der Konstitution der gebildeten Tetraphenylcyclo-

pentadienone bleiben bei der Anwendung der oben beschriebenen Kondensation und bei Einsatz disubstituierter Benzile und/oder Dibenzylketone keine Fragen offen.

Anders bei der Verwendung monosubstituierter Ausgangsverbindungen: hier ist die Entstehung von Tetraphenylcyclopentadienonen der Konstitution e oder h oder auch beider gemeinsam denkbar (vgl.Kap.4).

Wir haben eine ganze Reihe von verschiedenen substituierten Tetraphenylcyclopentadienonen des Typs e/h durch Kondensation monosubstituierter Benzile und Dibenzylketone hergestellt und besonders nach Wegen der Konstitutionssicherung der entstandenen Verbindungen gesucht (vgl.S.20).

Hinsichtlich der Ausbeuten konnte bei der alkalischen Kondensation eine deutliche Abhängigkeit vom Grad und der Art der Substitution festgestellt werden. Ganz allgemein verläuft die Kondensation mit steigender Anzahl der Substituenten weniger gut. So konnten wir zum Beispiel di-p-dimethylamino-substituiertes Benzil nicht mit dem gleichfalls di-p-dimethylamino-substituierten Dibenzylketon zu Tetrakis-(p-dimethylaminophenyl)-cyclopentadienon kondensieren.

Auch dreifach substituierte Tetraphenylcyclopentadienone entstehen auf diesem Wege häufig nur in sehr geringen Ausbeuten; unter diesen sind es wiederum besonders die in $\alpha.\beta.\beta'$ -Position substituierten Verbindungen, die durch Kondensation schwer zugänglich sind. So gelang es uns beispielsweise nicht, $\alpha.\beta.\beta'$ -Tris-(p-dimethylaminophenyl)-cyclopentadienon zu synthetisieren, während die in $\alpha.\alpha'.\beta$ -Position substituierte Verbindung hergestellt werden konnte. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den p-chlor-, p-brom-, p-methoxy- und p-methylsubstituierten Verbindungen, obwohl jeweils sämtliche Spezies einer Reihe dargestellt werden konnten. Eine Ausnahme findet sich in der p-phenylsubstituierten Reihe, hier konnte die entsprechende $\alpha.\alpha'.\beta$ -Verbindung bisher nur spektroskopisch nachgewiesen werden¹³⁾ (vgl. aber S.16), das in $\alpha.\beta.\beta'$ -Stellung trisubstituierte Analogon ist hingegen in relativ guter Ausbeute durch Kondensation

der entsprechenden Ausgangsprodukte zu erhalten.

In einigen Fällen konnten die durch Kondensation entstandenen Tetraphenylcyclopentadienone nur säulenchromatographisch aus den Reaktionslösungen isoliert werden. Außerdem mußten häufig die Reaktionsbedingungen (Basenkonzentration, Art der Base, Lösungsmittel und Reaktionsdauer) variiert werden.

Es ist nicht gelungen, eine generell gültige Kondensationsvorschrift unabhängig von Zahl und Art der Substituenten zu erarbeiten; in schwierig gelagerten Fällen muß in einem Vorversuch Basenkonzentration und Reaktionsdauer ermittelt und entsprechend übertragen werden (vgl. experimentellen Teil).

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die Kondensationsreaktion durch Anwendung höherer Temperaturen oder stärkerer Hilfsbasen zu erzwingen:

So schlägt zum Beispiel L.F. FIESER¹⁴⁾³²⁾ Triäthylenglycol als Lösungsmittel vor, wodurch die Reaktionstemperatur auf ca. 100°C gesteigert werden kann. Auch die Verwendung von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd wird von vielen Autoren empfohlen.¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾ Es hat sich jedoch gezeigt, daß in den Fällen, wo die von W.DILTNEY und F. QUINT ausgearbeitete Vorschrift keine Ergebnisse zeitigt, auch diese Variationen kaum weiterhelfen. Lediglich bei den ortho-substituierten Verbindungen, bei denen die Kondensation möglicherweise durch sterische Hinderung etwas erschwert wird, hat sich die Anwendung von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd in den Fällen, wo alkoholische KOH als Hilfsbase nicht ausreichte, gut bewährt. (So bei den Verbindungen 106, 109)

Versuche, die Kondensation bei Raumtemperatur mit KOH über einen längeren Zeitraum durchzuführen, haben zwar im Falle des β,β' -bis-(p-dimethylaminophenyl)-cyclopentadienons zum Erfolg geführt¹⁸⁾, ließen sich auf andere Fälle jedoch nicht übertragen. Bei der Umsetzung von jeweils mono-p-dimethylaminosubstituiertem Benzil und Dibenzylketon bzw. von mono-p-dimethylaminosubstituiertem Dibenzylketon mit dem Tosylat des ebenso substituierten Benzils fielen nach tagelangem Rühren in alkoholischer

KOH gelbe Substanzen aus, die wir in der Annahme, es könne sich um die von W. DILTHEY und LEONHARD¹⁹⁾ beschriebenen Cyclopentolone handeln, vergeblich mit Eisessig/Schwefelsäure in die entsprechenden Tetraphenylcyclopentadienone zu überführen versuchten. Die entstandenen Produkte haben wir nicht näher untersucht, ihrem chemischen Verhalten nach könnte es sich um die Benzilsäuren handeln.

Eine neuere Synthese, die von G. SCHRAUZER⁹⁾ im Jahre 1959 beschrieben wurde, verwendet gänzlich andere Ausgangsstoffe. G. SCHRAUZER geht von Diphenylacetylen (Tolan) aus. Nach Zusatz von Eisenpentacarbonyl zu einer benzolischen Lösung des Tolans und dreißigstündiger UV-Bestrahlung ergeben sich bei dieser Methode verschiedene isolierbare Eisenkomplexe, die thermisch oder durch Behandlung mit Brom/Eisessig zu Tetraphenylcyclopentadienonen zersetzt werden.

Auf gleiche Weise reagieren auch p-substituierte Tolane; so konnten wir den Reaktionsverlauf in einem Versuch mit p.p'-Dimethyltolan bestätigen und erhielten nach der thermischen Zersetzung der erhaltenen Komplexe Tetrakis-(p-methylphenyl)-cyclopentadienon.¹³⁾

Auch diesen Syntheseweg haben wir untersucht, obwohl die Ausbeuten an Tetraphenylcyclopentadienonen meist relativ gering sind. Hier bietet sich aber eventuell eine Möglichkeit, auch α , β '-disubstituierte Verbindungen (Typ h) zu erhalten, die nach den üblichen Kondensationsverfahren nicht zugänglich sind. In Abweichung von den angegebenen Reaktionsbedingungen sind wir durchweg mit geringeren Bestrahlungs- und Zersetzungszeiten zu den gleichen Ergebnissen gekommen, auch haben wir die thermische Zersetzung in Diphenyläther statt in Toluol im Einschlußrohr vorgenommen. (vgl. dazu Kap.4.5.3 und Experimentellen Teil). Obwohl eingehende Untersuchungen noch im Gange sind, darf gesagt werden, daß diese Methode keine allgemein verwendbare Synthesemöglichkeit für substituierte Tetraphenylcyclopentadienone darstellt, da jeweils - ausgenommen vollständig substituierte Verbindungen - verschiedene Tetraphenylcyclopentadienone gebildet werden können und die Konstitution der gebildeten Produkte fraglich ist.

Aus den Gründen die in Kapitel 4 beschrieben werden, schien es uns zum Studium der Substituenteneinflüsse wünschenswert, der starken Donator-Wirkung der Dimethylaminogruppe die ebenfalls ausgeprägte Acceptor-Wirkung der Nitrogruppe gegenüberzustellen.

Bei dem Versuch, das 4.4'-Dinitrobenzil mit zunächst unsubstituiertem Dibenzylketon in alkoholischer KOH zu kondensieren, bildete sich nicht das entsprechende Tetraphenylcyclopentadienon, sondern in der Reaktionslösung ließ sich mit Hilfe der EPR ein freies Radikal nachweisen.²⁰⁾ Aus der HFS-Aufspaltung der EPR-Spektren ist zu entnehmen, daß das Benzil eine homolytische Aufspaltung zu Freien Radikalen vom Typ des Nitrobenzol-Anion-Radikals erleidet.

Damit war es also nicht möglich, eine Nitrogruppe durch alkalische Kondensation der entsprechenden Ausgangsverbindungen in das Tetraphenylcyclopentadienon-System einzuführen.

Die Beobachtung, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Dibenzylketon in der Reaktionslösung eine intensive Blaufärbung auftritt, ließ uns vermuten, daß neben der Homolyse des Benzils noch eine Kondensations-Konkurrenz-Reaktion ablaufen kann. Da Nitroverbindungen in alkalischer Lösung häufig nur sehr geringe Beständigkeit zeigen, suchten wir nach einer Möglichkeit, das Benzil ohne Lösungsmittel zur Kondensation zu bringen, wobei die Konkurrenz-Reaktion eventuell bevorzugt ablaufen könnte.

Nachdem die Kondensation in einer „Hilfsschmelze“ aus Paraffin, in die das Benzil und das Dibenzylketon eingetragen wurden, keine Ergebnisse zeigte, die Ausgangsprodukte die hohe Temperatur aber unbeschadet überstanden, kondensierten wir direkt in einer Schmelze der beiden Komponenten. Nach Zugabe einiger Tropfen Base (Benzyltrimethylammoniumhydroxyd) konnte momentan ein Ansteigen der Temperatur und eine Dunkelfärbung der Schmelze registriert werden. Nach dem Erkalten wurde der Schmelzkuchen zermörsert, in Benzol aufgenommen und säulenchromatographisch getrennt. Auf diesem Wege konnte eine größere Menge des gebildeten 2.5-Diphenyl-3.4-bis-(p-nitrophenyl)-cyclopentadien-(2.4)-on-(1) isoliert werden. Daß es sich tatsächlich um diese Verbindung han-

delt, ist durch Massen-, IR- und Elektronenspektroskopische Untersuchungen sowie durch die Elementaranalyse gesichert.

Unter gleichen Bedingungen konnten wir auch die Kondensation von mono-p-nitrosubstituiertem Benzil mit Dibenzylketon erfolgreich durchführen.

Bei der Synthese der ortho-substituierten Tetraphenylcyclopentadienone - die wir ausschließlich in der Schmelze kondensiert haben, weil die Ausbeuten im Vergleich zu der „klassischen Methode“ nach W. DILTHEY höher liegen - traten keine besonderen Schwierigkeiten auf Grund einer möglichen sterischen Hinderung auf. Zwar sind die Ausbeuten im Vergleich zu den entsprechenden p-substituierten Verbindungen allgemein etwas niedriger, jedoch gelangt man unter Verwendung von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd und verlängerten Reaktionszeiten durchweg zu befriedigenden Ergebnissen.

Mit Hilfe der Kondensation in der Schmelze konnte auch das bisher nur spektroskopisch nachgewiesene Tetraphenylcyclopentadienon 17p in größeren Mengen in analysenreiner Form isoliert werden. Auch in der Reihe der Tetraphenylcyclopentadienone mit gemischten Substituenten (Brom- und Dimethylaminogruppe) konnten die Verbindungen 117 und 121, die durch Kondensation in alkoholischer Lösung mit KOH oder Benzyltrimethylammoniumhydroxyd nur in sehr schlechten Ausbeuten erhalten werden konnten, mit guten Ergebnissen auf oben genanntem Wege dargestellt werden.

Um diese Kondensationsvariante präparativ besser in den Griff zu bekommen und um ihre universelle Anwendbarkeit zu prüfen, haben wir zunächst an der Stammverbindung 15 vergleichende Untersuchungen zur Kondensation nach W. DILTHEY und F. QUINT vorgenommen. Dabei hat sich gezeigt, daß bei unsubstituierten Ausgangsverbindungen die Ausbeuten nach der herkömmlichen Methode (in Einzelfällen bis zu 98% d. Th.) um Geringes höher liegen als bei der Schmelzkondensation (bis zu 87%).

Der Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß die Basenkonzentration bei Kondensation in der Schmelze nur einen relativ geringen Einfluß hat.

ml Base	Ausbeute TC (je 10 mMol d.Komp.)		
	90°C	100°C	140°C
2,0	81	81	80
1,0	83	83	80
0,5	87	86	85
0,2	85	85	83

Tab.1

Die Temperaturvariation spielt innerhalb „normaler“, das heißt, dem Schmelzpunkt des Benzils (als der meist höher schmelzenden Komponente) angepaßten Grenzen, keine wesentliche Rolle. Nur bei sehr hohen Temperaturen (über 280°C) wird die Ausbeute stark vermindert. Möglicherweise finden hier schon Umsetzungen des bereits gebildeten Tetraphenylcyclopentadienons statt, die von E.MC NELIS²¹⁾ bei 400°C in Inertatmosphäre beobachtet wurden:

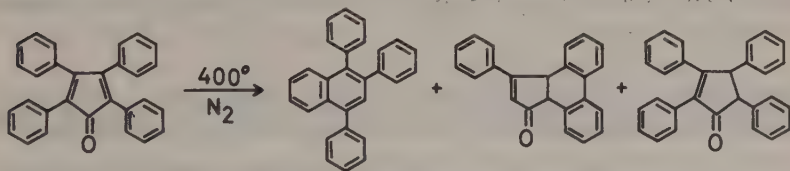


Abb.3 Pyrolyseprodukte des Tetracyclons nach MC'NELIS

Wesentlich für die Verwendung dieser Kondensationsvariante war für uns einmal die Frage, ob man auch bei substituierten Ausgangsverbindungen ähnlich gute Ergebnisse erreichen kann und ob die Bedingungen in der Schmelze mit dem Reaktionsablauf in alkalischen Lösungen gleichzusetzen sind. (Letzteres besonders im Hinblick auf die Frage nach der Erhaltung des auf Seite 55 diskutierten Kondensations-Mechanismus).

Um diesen Sachverhalt zu klären, haben wir zunächst p-dimethyl-amino-substituiertes Benzil mit gleichartig substituiertem Dibenzylketon in der Schmelze der Komponenten umgesetzt. Das aus dieser Reaktion erhaltene Tetraphenylcyclopentadienon (Ausbeute im Mittel 60% d.Th. gegenüber 40-60% d.Th. nach DILTHEY/QUINT)

zeigt die gleichen Absorptionsmaxima im Elektronenspektrum wie 21e⁺), ein Mischschmelzpunkt mit diesem zeigt keine Depression und auch die Elementaranalyse zeigt die Richtigkeit dieser Zuordnung an.

Anschließend haben wir diese Schmelzkondensation auch mit jeweils p-chlor-, p-methoxy-, p-brom- und p-phenylsubstituierten Benzilen und Dibenzylketonen ausgeführt und erhielten in allen Fällen Tetraphenylcyclopentadienones des Typs e in etwa gleichen, gelegentlich höheren Ausbeuten, wie sie bei der üblichen Kondensation erreicht wurden.

Damit scheint es zweifelsfrei, daß hinsichtlich der Reaktionsbedingungen und damit des Mechanismus sowohl bei der Kondensation nach DILTHEY/QUINT wie auch in der Schmelze gleiche Ergebnisse erzielt werden.

Folglich läßt sich diese Variante ohne Bedenken zur Prüfung des Kondensationsmechanismus bei „gegensinniger“ Substitution verwenden (vgl.Kap.4.5.2.).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Abwandlung der Kondensation keine Ausbeutenvergleiche mit der Methode nach DILTHEY und QUINT zu scheuen braucht, daß häufig sogar bessere Ergebnisse zu erzielen sind, bzw. diese Methode die einzige Synthesemöglichkeit darstellt. In Fällen, in denen die „klassische“ Kondensation versagt, kann die Schmelzvariante noch angewandt werden. Dennoch konnten auch nach dieser Methode nicht alle vorhandenen Lücken in den verschiedenen Reihen der p-substituierten Tetraphenylcyclopentadienone geschlossen werden, so gelang bisher die Synthese der Verbindungen 21o und 21t noch nicht, obwohl die spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionsprodukte die Bildung des Tetraphenylcyclopentadienons vermuten läßt.

⁺) Die Feststellung und Sicherung der Konstitution wird in Kap.4 beschrieben

4. Zur Frage des Mechanismus der Kondensation mono-p-substituierter Benzile und -Dibenzylketone zu Tetraphenylcyclopentadienonen

Wie eingangs schon erwähnt, können bei der Kondensation mono-p-substituierter Benzile c mit mono-p-substituierten Dibenzylketonen b Tetraphenylcyclopentadienone des Typs e oder h oder auch beide gemeinsam entstehen. (Abb. 4)

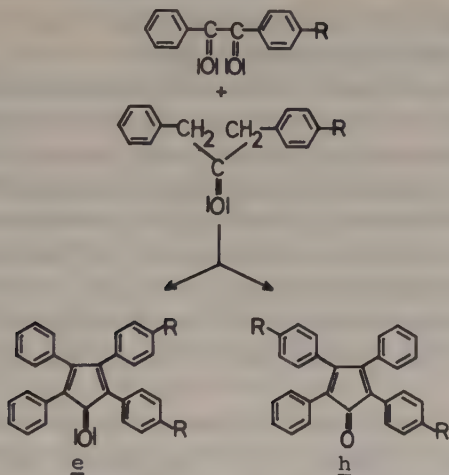


Abb. 4 Kondensationsmöglichkeiten von Benzilen und Dibenzylketonen

Zur Klärung des Kondensationsmechanismus haben wir diese Reaktion an einer Vielzahl von verschiedenen substituierten Verbindungen untersucht.

Bei der dünnschichtchromatographischen Prüfung der durch Kondensation entstandenen Tetraphenylcyclopentadienone hat sich gezeigt, daß die R_f -Werte selbst solcher Verbindungen, die eine unterschiedliche Anzahl von Substituenten tragen, sich oft nur unwesentlich unterscheiden. (Eine Ausnahme bilden die p-dimethylaminosubstituierten Verbindungen). Danach war nicht zu erwarten, daß eine mögliche gleichzeitige Bildung der Tetraphenylcyclopentadienone des Typs e und h durch derartige Untersuchungen nachgewiesen werden könnte. Entstehen andererseits je nach Art der Substituenten bei der Kondensation ausschließlich die Tetraphenylcyclopentadienone e oder h, kann auch hier eine Zuordnung zum

jeweiligen Typ auf diesem Wege nicht erfolgen, wie vergleichende Untersuchungen der Verbindungen e und h gezeigt haben.

Zur Bestimmung der Konstitution, also der Substituentenanordnung, der gebildeten Tetraphenylcyclopentadienone haben wir folgende Methoden auf ihre Verwendbarkeit geprüft:

1. Elektronen-, NMR-, IR- und Massenspektroskopische Untersuchung der Tetraphenylcyclopentadienone
2. Überführung der gebildeten Tetraphenylcyclopentadienone in Hexaarylbenzole mit Tolan und Schmelzpunkts- und Mischschmelzpunktsvergleich mit authentischen Hexaarylbenzolen
3. Überführung der gebildeten Tetraphenylcyclopentadienone über die entsprechenden Pentaphenylcyclopentadienole und Pentaphenylcyclopentadienyl-bromide in die Freien Radikale vom Typ des ZIEGLERSCHEN Radikals und deren vergleichende elektronen- und EPR-spektroskopische Untersuchung mit Freien Radikalen, deren Konstitution durch eindeutige Synthese gesichert ist
4. Überführung der Tetraphenylcyclopentadienone durch Reduktion in die entsprechenden Metallketylen und EPR-spektroskopische Untersuchungen dieser Radikale (HFS und g-Faktoren)
5. Eindeutige Synthese eines Tetraphenylcyclopentadienons des Typs h und Vergleich mit den Kondensationsprodukten fraglicher Konstitution
6. Kondensation von Benzilen und Dibenzylketonen, die „entgegengesetzt“ substituiert sind, d.h., die einerseits Substituenten tragen, die als Elektronendonatoren fungieren, andererseits mit Acceptoren substituiert sind. Im Sinne des vorgeschlagenen Kondensationsmechanismus (vgl.S.55) sollte bei derartigen Reaktionen ein Tetraphenylcyclopentadienon des Typs h gebildet werden. Zur Sicherung der Konstitution könnte die Überführung in das Freie Radikal und dessen EPR-spektroskopische Untersuchung, Aufnahme der Absorptionsmaxima im sichtbaren und im ultravioletten Bereich oder Vergleich der Schmelz- und Mischschmelzpunkte herangezogen werden.

4.1. Spektroskopische Untersuchung der Tetraphenylcyclopentadienone

4.1.1. Elektronenspektren der Tetraphenylcyclopentadienone

Das Elektronenspektrum der Stammverbindung zeigt drei ausgeprägte Maxima: im UV-Bereich bei 264 nm, im sichtbaren Bereich bei 344 nm und 512 nm (gemessen in Chloroform).

Die Untersuchungen des spektroskopischen Verhaltens zahlreicher substituierter Tetraphenylcyclopentadienone²²⁾ hat gezeigt, daß die beiden Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich durch ortho- bzw. para-Substitution deutlich und selektiv beeinflußt werden: Substituenten in α - bzw. α,α' -Position bewirken eine Verstärkung des kürzerwelligen Peaks, während Substituenten in β - bzw. β,β' -Position den längerwelligen Peak beeinflussen. Zur Deutung dieses Verhaltens postulierten S.B. COAN, D.E. TRUCKER und E.I. BECKER ein Modell²³⁾, nach dem jedem Absorptionsmaximum ein „Elektronenweg“ zugeordnet werden kann, der den jeweils energieärmsten elektronisch angeregten Zuständen entspricht. Diese Wege sollen im Folgenden als x- und y-Weg bezeichnet werden.

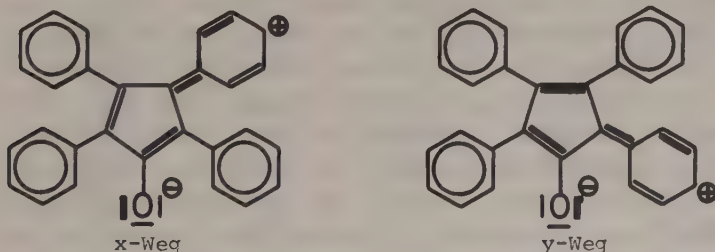


Abb.5 „Elektronenwege“ im Tetraphenylcyclopentadienon-System

Dem kürzerwelligen Peak entspricht erwartungsgemäß der x-Weg (4π -Elektronenpaare), aus dem längeren Weg (5π -Elektronenpaare) resultiert die längerwellige Bande bei 512 nm. Wird der Phenylring 2 beispielsweise p-ständig mit Cl- , CH_3- oder OCH_3- -Gruppen substituiert, bleibt das Maximum bei 344 nm nahezu konstant, während der längerwellige Peak hyperchrom und im Falle der OCH_3 -Gruppe auch bathochrom verschoben wird. (vgl. Tab.2). Bei Substitution mit Elektronen-Acceptoren liegen die Verhältnisse ganz entsprechend, nur sind die Verschiebungen erwartungs-

gemäß hypsochromer und hypochromer Natur.

Das spektroskopische Verhalten der bereits bekannten und der von uns neu dargestellten Tetraphenylcyclopentadienone befindet sich in verblüffend guter Übereinstimmung mit dem oben beschriebenen Elektronenwegmodell. Das ist um so erstaunlicher, als ein durchkonjugiertes, also gekoppeltes π -Elektronensystem, wie es im Tetraphenylcyclopentadienon vorliegt, einen solchen „Richtungsverkehr“ von Elektronen im Sinne einer HMO-Betrachtung gar nicht ermöglichen kann. (vgl. auch IR-Spektren der Tetraphenylcyclopentadienone).

Aus Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß die Effekte in der p-Methylsubstituierten Reihe nicht sehr ausgeprägt sind, da die Methylgruppe nur ein sehr schwacher Elektronen-Donator ist. Sehr deutlich ist die Verschiebung jedoch bei der stark elektronenliefernden Dimethylaminogruppe. Dabei ist vor allem bemerkenswert, daß die längerwellige Bande (dem γ -Weg entsprechend) gar nicht mehr auftritt, wenn der Phenylring 3, bzw. die Ringe 3 und 4 substituiert sind. Hier ist also der kürzere α -Weg begünstigt. Ähnlich sind die Verhältnisse in der phenyl-substituierten Reihe. Hier verschwindet der kürzerwellige Peak (α -Weg), wenn die Ringe 2, bzw. 2 und 5 substituiert sind. Da bei Substitution am Phenylring 2 für den γ -Weg sieben, für den α -Weg aber nur vier π -Elektronenpaare zur Verfügung stehen und in einem Elektronengassystem bei zwei möglichen Wegen immer der längere Weg begünstigt wird, erklärt sich dieses Verhalten. Bei Substitution am Ring 3 treten wieder beide Peaks auf, da die Differenz zwischen α - und γ -Weg nur noch ein π -Elektronenpaar beträgt, und damit beide Wege nahezu gleichwertig sind.

Wenn sich diese Befunde auch verblüffend leicht mit dem Elektronenwegmodell interpretieren lassen, sollte man doch immer im Auge behalten, daß eine derartige Separierung von Elektronenwegen im konjugierten System nicht vertretbar ist. H.J. HAINK, H. GRUNDER und W.J. RICHTER haben denn auch durch Anwendung eines HMO-Modells (ohne Berücksichtigung der elektronischen Wechselwirkung) eine zufriedenstellende Deutung der Veränderung der Elektronenspektren der Tetraphenylcyclopentadienone durch Substitution erarbeitet.^{24) 25)}

Tab.2 Absorptionsmaxima und molare Extinktion der
Tetraphenylcyclopentadienone in Benzol

Tetraphenyl- cyclopenta- dienon	$\lambda_{\max_1}$ (nm)	$\epsilon_{\max_1} \cdot 10^{-3}$ (cm ² /mMol)	$\lambda_{\max_2}$ (nm)	$\epsilon_{\max_2} \cdot 10^{-3}$ (cm ² /mMol)
<u>15</u>	342	6,76	512	1,32
<u>16b</u>	340	6,30	515	1,51
<u>16c</u>	350	7,50	510	1,07
<u>16e</u>	352	7,22	516	1,60
<u>16f</u>	354	8,95	510	1,25
<u>16h</u> a)	356	6,28	516	1,09
<u>16i</u>	341	7,20	518	2,26
<u>16o</u>	352	8,55	519	1,36
<u>16p</u>	350	7,20	521	1,59
<u>16t</u>	343	6,60	525	1,88
<u>17b</u>			519	2,32
<u>17c</u>	361	10,20	512	1,26
<u>17e</u>	361	11,30	521	2,10
<u>17f</u>	364	13,50	510	1,04
<u>17i</u>			532	2,97
<u>17o</u>	365	13,00	526	1,52
<u>17p</u> a)			531	2,53
<u>17t</u>	317	15,80	540	2,32
<u>18b</u>	340	7,02	510	1,46
<u>18c</u>	345	7,74	510	1,36
<u>18e</u>	342	7,10	514	1,46
<u>18f</u>	340	7,88	514	1,22
<u>18i</u>	341	7,08	512	1,75
<u>18o</u> a)	344	8,48	515	1,44
<u>18p</u> a)	340	7,58	519	1,78
<u>18t</u>	341	8,60	514	1,58
<u>19b</u>	340	6,88	510	1,46
<u>19c</u>	342	7,70	510	1,26
<u>19e</u>	342	7,65	512	1,42
<u>19f</u>	343	8,55	511	1,21
<u>19h</u> a)	338	7,65	510	1,13
<u>19i</u>	336	7,32	515	1,91
<u>19o</u> a)	345	9,00	514	1,53
<u>19p</u> a)	341	8,00	517	1,95
<u>19t</u>	342	9,42	518	1,74
<u>20b</u>	342	6,10	525	1,87
<u>20c</u>	370	8,95	510	0,87
<u>20e</u>	382	9,33	533	1,68
<u>20f</u>	375	10,40	510	0,87
<u>20i</u>	340	6,66	545	2,26
<u>20o</u> a)	370	9,41	535	1,25
<u>20p</u> a)	386	7,49	550	1,75
<u>20t</u>	385	9,60	560	1,46

a) neu dargestellte Tetraphenylcyclopentadienone

Tetraphenyl- cyclopenta - dienon		$\lambda_{\max 1}$ (nm)	$\epsilon_{\max 1} \cdot 10^{-3}$ (cm ² /mMol)	$\lambda_{\max 2}$ (nm)	$\epsilon_{\max 2} \cdot 10^{-3}$ (cm ² /mMol)
<u>21b</u>	b)	401	3,49	595	3,41
<u>21c</u>	b)	428	9,27		
<u>21e</u>	b)	423	10,44	608	3,15
<u>21f</u>	b)	458	13,20		
<u>21i</u>	b)	375		630	
<u>21p</u>	b)	468		628	
<u>107</u>	a)b)	344	8,43	506	0,88
<u>108</u>	a)b)	338	15,91	511	1,69
<u>109</u>	a)b)	356	6,09	498	1,42
<u>110</u>	a)b)	294	18,42	444	8,06
<u>111</u>	a)b)	344	8,80	518	1,62
<u>113</u>	a)b)	354	7,99	518	2,13
<u>114</u>	a)b)	442	9,08		
<u>116</u>	a)b)	377	5,64	498	3,26
<u>118</u>	a)b)	384	6,06	505	3,80

- a) neu dargestellte Tetraphenylcyclopentadienone
b) Lösungsmittel:Chloroform

4.1.2. Massen-, IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen der Tetraphenylcyclopentadienone

Im Massenspektrum des unsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienons 15 erscheint neben der Molmasse ($m/e = 384$) die Masse des unter CO-Eliminierung ($M = 28$) gebildeten Tetraphenylcyclobutadiens ($m/e = 356$). Als weiteres Zerfallsprodukt wird Tolan ($m/e = 178$) angezeigt.

Wir haben für massenspektroskopische Untersuchungen die di-p-bromsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienone 19e, 19f und 19i eingesetzt, da Brom als Substituent hier besonders geeignet erscheint. Die Spektren der genannten Verbindungen stimmen gut überein. Bei allen erscheint unsubstituiertes Tolan ($m/e = 178$), mono- ($m/e = 256, 258$) und disubstituiertes Tolan ($m/e = 334, 336, 338$).

Das Auftreten des p.p'-Dibromtolans bei 19i ist wegen der intermediären Bildung von Tetraaryl-cyclobutadien verständlich. Da auch im Spektrum der hinsichtlich der Konstitution fraglichen Verbindung e/h p.p'-Dibromtolan erscheint, sollte dieses Tetraphenylcyclopentadienon die Konstitution e besitzen. Allerdings ist diese Schlußfolgerung aus den Massenspektren nur dann zwingend, wenn die Tolanbildung aus dem Tetraaryl-cyclobutadien nicht über eine Tetraaryl-hedran-Zwischenstufe erfolgt, über die auch eine Bildung des di-p-bromsubstituierten Tolans denkbar wäre. (vgl. Abb6)

Neueste und eingehende Untersuchungen der massenspektrometrischen Fragmentation der Tetraphenylcyclopentadienone haben den Nachweis erbracht, daß eben diese Zwischenstufe durchlaufen wird und damit die erwähnte Isomerisierung erklärt wird.^{26) 27)} Die Fragmentation des di-p-fluorsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienons vom Typ i sowie des Typs h lieferte ein disubstituiertes Tolan. Die gleichen Ergebnisse erhielten wir bei der Untersuchung der Verbindungen 16h und 19h.

Danach kann die Massenspektroskopie zur Konstitutionsermittlung nicht herangezogen werden.

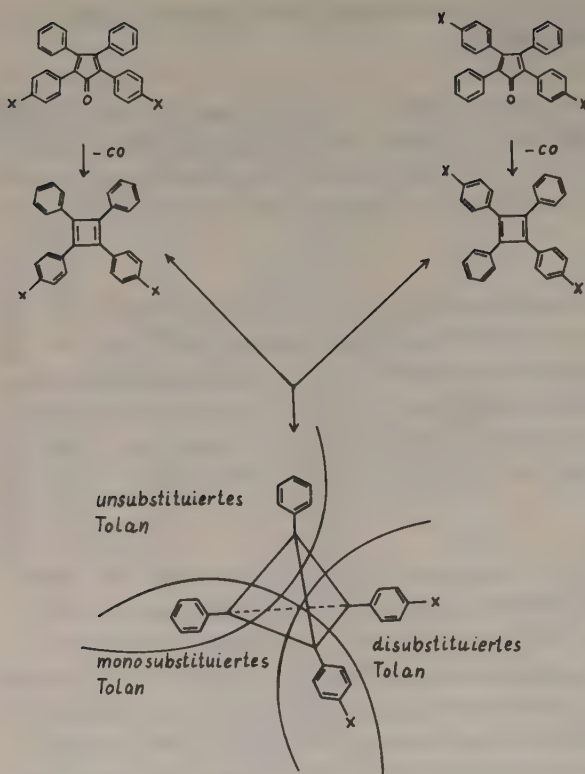


Abb.6 Massenspektrometrische Fragmentation der Tetracyclone

Ultrarot- und NMR-Spektren der Tetraphenylcyclopentadienone

Der charakteristische Peak der Ketobande (1710 cm^{-1}) der Tetraphenylcyclopentadienone wird durch Substitution nur sehr schwach beeinflusst. Lediglich die p-dimethylamino-substituierten Verbindungen, und hier besonders die in β -Position substituierten, bewirken eine geringfügige Verschiebung in den langwelligen Bereich.

Interpretiert man das Elektronenwegmodell als Folge der Wechselwirkung zwischen der Ketogruppe und den Phenylringen, sollte die Ketogruppe in den Tetraphenylcyclopentadienonen wegen der Donator-Acceptor-Wirkung in starkem Maße polarisiert sein. Die Ketoban-

den der untersuchten Verbindungen aber liegen wie die der bereits bekannten Tetraphenylcyclopentadienone zwischen 1690 und 1710 cm^{-1} . Verglichen mit der Carbonylbande des Acetons bedeutet das nur eine sehr geringe Verschiebung. ($\text{C=O}_{\text{Aceton}} = 1717\text{ cm}^{-1}$). Besteht aber die erwähnte Wechselwirkung mit den Phenylringen, sollte die Verschiebung wesentlich stärker sein, wie das etwa beim Benzophenon (1655 cm^{-1}) oder noch deutlicher bei Michlers Keton (1595 cm^{-1}) der Fall ist.

Zur Konstitutionsermittlung der Tetraphenylcyclopentadienone lassen sich ihre Ultrarotspektren nicht heranziehen, da die Substituentenbeeinflussung auf die Lage der Banden sehr gering ist. So erhält man von Verbindungen des Typs e, f und i nahezu identische Spektren. Diese Aussage gilt naturgemäß auch für die Folgeprodukte dieser Verbindungen.

Die NMR-Messungen erlauben weder bei den Tetraphenylcyclopentadienonen noch bei den Folgeprodukten Schlüsse auf die Substituentenstellung.

4.2. Überführung der Tetraphenylcyclopentadienone in ZIEGLERSche Radikale und deren spektroskopische Untersuchung

Tetraphenylcyclopentadienone lassen sich durch Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen über die entsprechenden Cyclopentadienole mit Halogenwasserstoffsäure in Pentaphenylcyclopentadienyl-halogenide überführen, deren Behandlung mit Molekularsilber oder Bestrahlung in Gegenwart von Triäthylamin die Freien Radikale liefert.

Da die spektroskopische Untersuchung der Tetraphenylcyclopentadienone keinen Aufschluß über ihre Konstitution gibt, ist es unmöglich, derartige Untersuchungen auf die Folgeprodukte auszuweiten.

Für die Pentaphenylcyclopentadienole gilt im wesentlichen das über die Tetraphenylcyclopentadienone gesagte, so daß die oben angedeutete Reaktionsfolge durchgeführt werden muß, da die Cyclopentadienyl-bromide auf Grund der bei ihrer Bildung auftretenden Isomerisierung (vgl.4.2.2.) ebenfalls für derartige Betrachtungen ausscheiden.

Erst die spektroskopische Untersuchung der Freien Radikale läßt konkrete Aussagen über die Konstitution der Ausgangsverbindungen zu. Bedingt durch das delokalisierte einsame Elektron müssen immer mehrere Bromide das gleiche Radikal liefern.(vgl.S.37) Dadurch können, sofern die Absorptionsmaxima im Elektronenspektrum weit genug auseinander liegen, Verbindungen fraglicher Konstitution (Typ e/h) mit solchen verglichen werden, deren Konstitution auf Grund der Synthese zweifelsfrei ist.(Typ f bzw. i)

4.2.1. Synthese und Eigenschaften der Pentaphenylcyclopentadienole

Die Pentaphenylcyclopentadienole lassen sich in Analogie einer von K. ZIEGLER gegebenen Vorschrift¹⁾ durch Eintragen des festen Tetraphenylcyclopentadienons oder seiner Lösung in abs. Benzol in die ätherische Lösung der metallorganischen Verbindung, die in 100%igem Überschuß vorliegt, darstellen.

Die sofortige Entfärbung des Tetraphenylcyclopentadienons weist auf eine augenblickliche Reaktion der Ketogruppe hin.

Alle erforderlichen metallorganischen Verbindungen sind bekannt und bei ihrer Darstellung treten keine Schwierigkeiten auf. Lediglich bei der Direktmetallierung von p-Bromanisol mit Lithium erhält man nicht die erwartete Verbindung. Vielmehr entsteht dabei ein das Lithium in ortho-Stellung zur Methoxy-Gruppe enthaltendes Umlagerungsprodukt, dessen Carbonisierung entsprechend die 2-Methoxy-5-brom-benzoesäure liefert.²⁸⁾ Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man p-Bromanisol mit n-Butyl-lithium bei tiefen Temperaturen umsetzt (Ummetallierung). Dabei entsteht ohne störende Nebenprodukte das p-Anisyl-lithium. Eine Konkurrenzreaktion zwischen diesem und etwa noch vorhandenem n-Butyl-lithium kann nicht festgestellt werden.

Die als Nebenreaktion bei der Umsetzung von p-Dibrombenzol mit Magnesium auftretende WURTZ-FITTIG-Reaktion läßt sich leicht zurückdrängen, wenn bei niedrigen Temperaturen, größerer Verdünnung und mit Magnesiumunterschluß gearbeitet wird. Carbonylierungsversuche liefern im Durchschnitt 50% p-Brom-benzoesäure, ein Ergebnis, das mit von H. GILMAN untersuchten Umsetzungen von p-Dibrombenzol und n-Butyl-lithium übereinstimmt.²⁹⁾

Bei der Darstellung der ortho-substituierten metallorganischen Verbindungen erfordert die Umsetzung besonders der ortho-di-substituierten Ausgangsverbindungen häufig längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen oder den Einsatz von n-Butyl-lithium bei Raumtemperatur.

Die Pentaphenylcyclopentadienole sind gelbe, im allgemeinen gut

kristallisierende Verbindungen; lediglich die Verbindungen 27o, 25o und die ortho-substituierten Carbinole 204 und 208 mußten säulenchromatographisch isoliert werden.

Die Ultrarot-Spektren der Pentaphenylcyclopentadienole zeigen keine Carbonylbande mehr, dafür tritt eine etwas nach kürzeren Wellenlängen verschobene, sehr scharfe OH-Bande auf, die darauf schließen läßt, daß die OH-Gruppen nicht assoziiert sind.

4.2.2. Synthese und Eigenschaften der Pentaphenylcyclopentadienylbromide

Zur Darstellung der Pentaphenylcyclopentadienylbromide leitet man in die Lösung der Carbinole in absolutem Benzol trockenes Bromwasserstoffgas, da eine direkte Umsetzung in HBr/Eisessig auf Grund der geringen Löslichkeit der Carbinole in Eisessig erschwert ist. Lediglich die p-dimethylamino-substituierten Verbindungen werden direkt mit HBr/Eisessig zu den Bromid/Hydrobromiden umgesetzt. Die Bromide sind orange bis gelbe, außerordentlich feuchtigkeitsempfindliche amorphe Pulver. Bei dünnenschichtchromatographischen Untersuchungen in nicht absolutiertem Benzol erkennt man stets das durch einen kleineren R_F -Wert charakterisierte Carbinol.

Die experimentellen Befunde machen die Substitution der OH-Gruppe durch Brom nach einem S_N1 -Mechanismus wahrscheinlich. Danach müßte, bedingt durch die delokalisierte positive Ladung, eine Isomerisierung stattfinden, das heißt, aus OH-stellungsisomeren Carbinolen sollte jeweils nur ein gemeinsames Mischbromid mit verschiedener Lage der Doppelbindung zur Stellung des Brom-Atoms entstehen. Dafür sprechen die Schmelzpunkte der Bromide: alle nicht vollständig, also fünffach substituierten Verbindungen schmelzen bei niedrigen Temperaturen mit einem relativ großen Intervall (50-120°C). Die vollständig substituierten Verbindungen des Typs t hingegen besitzen einen höherliegenden und scharfen Schmelzpunkt, da sich am symmetrischen Carbinol auch bei kationo-ider Mesomerie nur identische Bromide bilden können. (Diese Isomerisierung ist bei der Benennung der Bromide nicht berücksich-

tigt, vielmehr wurden sie nach ihrer Herkunft und somit nach der Konstitution des Ausgangscarbinols bezeichnet).

Bei der Umsetzung der p-methoxy-substituierten Carbinole traten zunächst einige Schwierigkeiten auf. Setzt man diese Verbindungen wie gewöhnlich mit HBr/Eisessig um, entstehen abweichend vom normalen Verlauf hellrote bis blaue Lösungen. Dabei ist eine Farbvertiefung mit steigender Zahl an Substituenten zu beobachten. Aus diesen Lösungen lassen sich farbige Produkte isolieren, die kaum sauerstoffempfindlich sind. EPR-Untersuchungen ergaben ein Signal bei $g = 2$, ein Tripletsignal bei $g = 4$ konnte bei Raumtemperatur nicht gefunden werden. Unterläßt man das bei der Bromierung übliche zwischenzeitliche Abdestillieren von Benzol (vgl. Experimentellen Teil), kann aus der Reaktionslösung das entsprechende Bromid isoliert werden. Es war uns allerdings nicht in jedem Falle möglich, ein analysenreines Produkt zu isolieren (die Verbindungen 34a und 34t fehlen in der Reihe p-methoxy-substituierter Bromide), da sich offenbar durch die leichte Spaltbarkeit der C-Br-Bindung ein Teil der entstandenen Verbindung zersetzt.

Schwer zu deutende und eigentlich unerwartete Schwierigkeiten traten bei der Umsetzung p-halogen-substituierter Carbinole zu den entsprechenden Bromiden auf. Bei äußerlich „normalem“ Reaktionsverlauf ergab die Elementaranalyse der Bromide der p-chlor-substituierten Reihe übereinstimmend und insbesondere bei höhersubstituierten Verbindungen folgendes Mißverhältnis: die ermittelten Bromwerte fielen zu hoch, die Chlorwerte hingegen zu niedrig aus. Um einem eventuellen Halogenaustausch vorzubeugen, haben wir die entsprechenden Carbinole unter sonst gleichen Bedingungen mit HCl in die Chloride überführt, aus denen sich, wenn auch erschwert, ebenfalls die Freien Radikale erzeugen lassen. Auch dieses Verfahren verhalf zu keinen besseren Ergebnissen; wiederum ergaben die höhersubstituierten Verbindungen die schlechtesten Ergebnisse.

Die Elementaranalyse innerhalb der p-brom-substituierten Penta-phenylcyclopentadienylbromide zeigte häufig zu geringe Bromwerte bei sonst richtigen C- und H-Werten an, obwohl die Verbindungen

unter peinlichster Beachtung der Licht- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit mit äußerster Sorgfalt behandelt wurden.

Obwohl es uns damit nicht gelungen ist, die vollständige Reihe der p-chlor- und p-brom-substituierten Bromide in analysenreiner Form zu synthetisieren, konnten wir von allen Vertretern nach der üblichen Methode die Freien Radikale herstellen und vermessen und erhielten in allen Fällen, von minimalen Abweichungen abgesehen, befriedigende, das heißt, den Erwartungen entsprechende Ergebnisse (vgl.Tab.3 und4).

4.2.3. Darstellung und Eigenschaften der freien Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikale

Das Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikal konnte K. ZIEGLER und B. SCHNELL¹⁾ durch Umsetzung des entstandenen Bromids in Benzol mit Molekularsilber in Substanz gewinnen. Analog dieser Methode sind auch die Freien Radikale aus den substituierten Pentaphenylcyclopentadienylbromiden zugänglich. Infolge der großen Sauerstoffempfindlichkeit zeigen Lösungen vorher in Substanz isolierter Radikale wesentlich schlechter aufgelöste EPR- und Absorptionsspektren als Lösungen, in denen die Radikale direkt aus den entsprechenden Bromiden in der Meßküvette hergestellt werden.

Da eine gute Auflösung der Spektren als Reinheitskriterium höher einzuschätzen ist als die Elementaranalyse, haben wir auf eine Isolierung der Freien Radikale in Substanz verzichtet.

H. KURRECK und W. BROSER³⁰⁾ erhielten durch Einwirkung von KOH oder Triäthylamin auf die in Dioxan gelösten Bromide Radikale, die identisch mit denen nach K. ZIEGLER in Benzol mit Molekularsilber erzeugten Radikalen sind.

In der vorliegenden Arbeit wurden die substituierten Pentaphenylcyclopentadienylbromide nach beiden Methoden umgesetzt, wobei, jeweils direkt in der Meßküvette entwickelt, identische Radikale entstanden.

Abgesehen von symmetrischen Verbindungen müssen immer mehrere Bromide das gleiche Radikal liefern, da ja das einsame Elektron im Ring delokalisiert ist. Aus diesem Grunde können die Elektronenspektren zur Konstitutionsermittlung herangezogen werden. So muß zum Beispiel das aus dem 1.4.5-Triphenyl-2.3-bis-(p-chlorphenyl)-cyclopentadienylbromid entstandene Freie Radikal das gleiche Absorptionsmaximum zeigen, wie das aus dem hinsichtlich seiner Konstitution auf Grund der Synthese gesichert anzusehenden 1.2.5-Triphenyl-3.4-bis-(p-chlorphenyl)-cyclopentadienylbromid hergestellte Radikal. Zum Unterschied dazu muß das Elektronenspektrum für das aus dem ebenfalls „authentischen“ 1.3.4-Triphenyl-2.5-bis-(p-chlorphenyl)-cyclopentadienylbromid entstandene Freie Radikal ein unterschiedliches Absorptionsmaximum aufweisen. (Vgl. Reaktionsschema Seite 37).

4.2.3.1. Elektronenspektren der Freien Radikale

Das Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikal 36 zeigt im sichtbaren Bereich ein scharfes, gut bestimmbares Absorptionsmaximum bei 585 nm. Dieses Signal wird mit steigender Anzahl an Substituenten und zwar zunehmend mit der Elektronegativität der Substituenten in den längerwelligen Bereich verschoben. Die stärkste Beeinflussung zeigt sich erwartungsgemäß in der p-dimethylamino-substituierten Reihe. So erreicht man bei der dreifach p-dimethylamino-substituierten Verbindung 42p die stärkste Verschiebung um 215nm nach 800 nm.

Aus der Tabelle 3, in der die Absorptionssignale der di- und trisubstituierten Pentaarylcyclopentadienyl-Radikale zusammengestellt sind, geht hervor, daß Radikale des Typs k und l längerwellig absorbieren als die Verbindungen d und g. Es sind dies jeweils die möglichen Stellungsisomeren, bei denen die substituierten Phenylringe auf Lücke stehen, also weiter voneinander entfernt angeordnet sind. Auch hier ist der Effekt in der p-dimethylamino-substituierten Reihe am stärksten ausgeprägt. Das Radikal g absorbiert trotz der geringeren Substituentenzahl gegenüber dem trisubstituierten Radikal k im längerwelligen Bereich.

Tab. 3 Absorptionsmaxima di- und trisubstituierter Penta-
arylcyclopentadienyl-Radikale

-Reihe	<u>d</u>	<u>g</u>	<u>k</u>	<u>l</u>
p-Methyl-	598	601	604	608
p-Phenyl-	632	642	647	658
p-Methoxy-	623	633	636	645
p-Brom-	598	598	610	609
p-Chlor-	600	599	604	606
p-Dimethyl- amino-	730	780	760	800

Dieser Effekt läßt sich anschaulich durch die Annahme begründen, daß die substituierten Phenylringe eine größere Resonanzstabilisierung durch eine starke Einebnung relativ zum Fünfring erreichen können. Dieser Einebnungstendenz steht die sterische Hinderung entgegen, sodaß benachbarte substituierte Ringe benachteiligt sind gegenüber den auf Lücke stehenden, die sich auf Kosten der unsubstituierten Phenylringe besser einebnen können.

Im Cyclopentadienyl-System dürfte die Spindichte wegen der Senkrechtstellung der Phenylringe zum Fünfring weitgehend in diesem lokalisiert sein.

Aus diesem Grunde sind HFS-Messungen an p-substituierten ZIEGLERschen Radikalen nicht erfolgversprechend. Auch g-Faktor-Messungen sind wegen der geringen Spindichte in den Phenylringen nur an halogensubstituierten Verbindungen sinnvoll. Andererseits bietet sich eben wegen der Senkrechtstellung der Phenylringe zur Fünfringebeine das Pentaphenylcyclopentadienyl-System direkt für die Untersuchung der sterischen Einflüsse etwa von ortho-Substituenten als geeignete Stoffklasse an.

Der Transport der Spin-Dichte aus dem Fünfring in die Phenylringe wäre nicht nur über die tordierte σ -Verknüpfungsstelle und

über Phenylhyperkonjugationseffekte denkbar, sondern auch über eine sterisch begünstigte Wechselwirkung des π -Elektronensystems des Substituenten „through space“ mit dem π -System des Fünfringes.

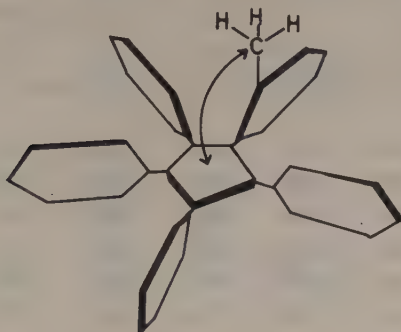


Abb. 7 Wechselwirkung der σ -Bindung der CH_3 -Gruppe mit dem π -System des Fünfringes

Während die aus den ortho-substituierten Tetraphenylcyclopentadienolen in üblicher Weise über die Bromide zugänglichen Freien Radikale bei elektronenspektroskopischen Untersuchungen erwartungsgemäß keine wesentlichen Unterschiede gegenüber ihren para-substituierten Analoga zeigen, mit steigender Substituentenzahl erfolgt auch hier eine Verschiebung der Absorptionsmaxima in den längerwelligen Bereich (vgl. Tab. 4), traten bei den g-Faktoren Besonderheiten auf. Während bei allen Radikalen der p-methyl-substituierten Reihe keine g-Faktorvergrößerung gegenüber der Stammverbindung zu verzeichnen ist, und auch die Einführung einer ortho-ständigen Methylgruppe keine Veränderungen zur Folge hat, resultiert aus der Einführung eines weiteren ortho-ständigen Methyl-Substituenten eine sprunghafte Vergrößerung des g-Faktors um einen Betrag, den etwa zwei p-Brom-Substituenten hervorrufen.

Eine sichere Deutung für diesen Effekt zu geben, sind wir zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht in der Lage. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen und spektroskopischen Untersuchungen der ortho-substituierten Verbindungen haben vorerst nur orientierenden Charakter und sollen in einer späteren Arbeit systematisch erweitert werden.

Tab.4 Absorptionsmaxima der Pentaarylcyclopentadienyl-Radikale
in Benzol/Triäthylamin bzw. Benzol und Silber (in nm)

Radi- kal		<u>a</u>	<u>d</u>	<u>g</u>	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>r</u>	<u>u</u>
<u>36</u>	585							
<u>37</u>	-	593	598	601	604	608	609	613
<u>38</u>	-	609	632	642	647	658	667	677
<u>39</u>	-	593	600	599	604	606	611	
<u>40</u>	-	594	598	598	610	609	616	
<u>41</u>	-	612	623	633	636	645	650	656
<u>42</u>	-	725	730	780	760	800	775	
<u>202</u>	583							
<u>206</u>	586							
<u>210</u>	589							

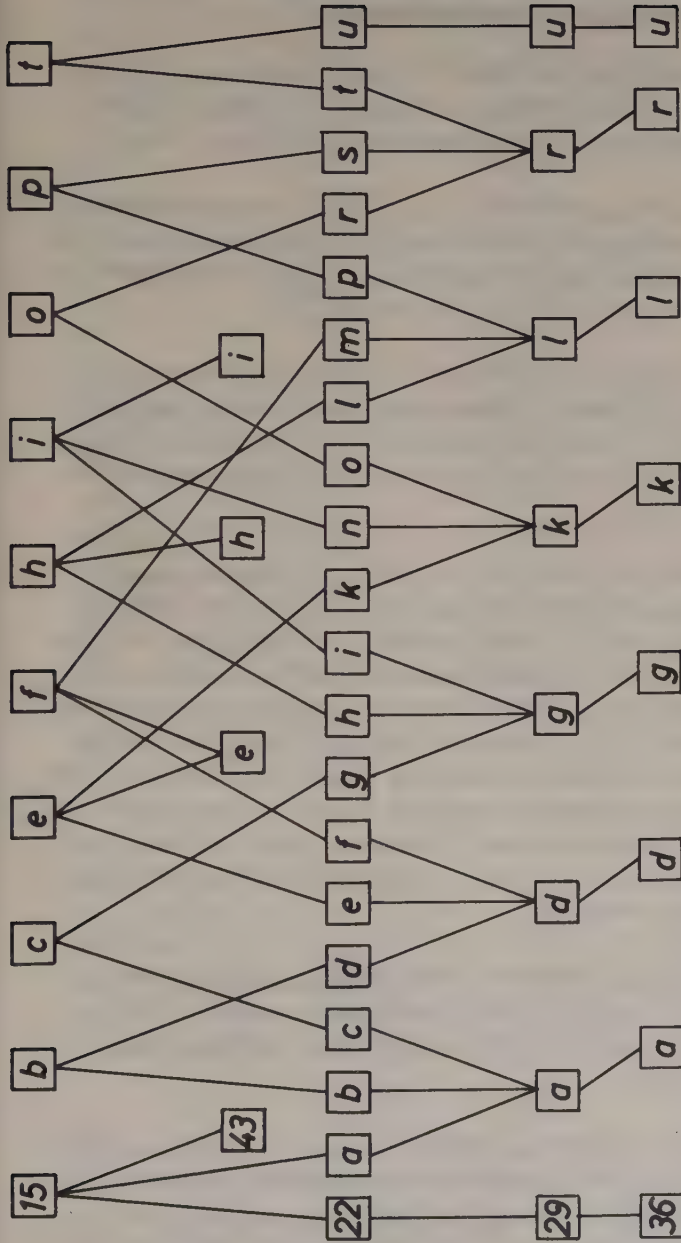


Abb. 8 Genetischer Zusammenhang der Cyclopentadienylverbindungen
 Zur Charakterisierung identischer Bromide und Radikale wird immer der erste Buchstabe der alphabetischen Reihenfolge verwendet; so steht z.B. 39d für 39d für 39d, e, f. Die einzelnen Bromide sind, ausgenommen 29 und die fünfmal substituierten u, jeweils Bromstellungsisomere. (vgl. Kap. 4.2.2)

4.3. Überführung der Tetraphenylcyclopentadienone in Hexaarylbenzole durch Umsetzung mit Diphenylacetylen

Cyclopentadiene enthalten ein äußerst reaktionsfähiges Diensystem, das leicht mit Philodienen zu reagieren vermag. So kennt man vom unsubstituierten Cyclopentadien nur die dimere Form.

Auch Tetraphenylcyclopentadienone (TC) sind der DIELS-ALDERschen Synthese leicht zugänglich. Beispielsweise entsteht aus dem Tetraphenylcyclopentadienon durch Schmelzen mit Diphenylacetylen (Tolan) unter CO-Eliminierung Hexaphenylbenzol.³²⁾

Derartige Reaktionen sollten für die Aufklärung des Substituenteneinflusses bei den durch Kondensation entstandenen Tetraphenylcyclopentadienonen, also deren Konstitution, von Bedeutung sein, da mit ihrer Hilfe die Verbindungen e vom Typ h unterschieden werden können.

Beispielsweise wäre die Konstitution von TCe gesichert, wenn sowohl die Umsetzung von TCe als auch die des TCf mit Diphenylacetylen ein identisches Produkt, nämlich ein 1.2-disubstituiertes Hexaphenylbenzol ergäben. Der Vergleich der Schmelzpunkte dieser Produkte einerseits und des Hexaarylbenzols aus der Umsetzung des "authentischen" TCi mit Tolan andererseits sowie die Mischschmelzpunkte der Kombinationen der der Hexaarylbenzole f/i, e/f und i/e müßte eine eindeutige Zuordnung des fraglichen Tetraphenylcyclopentadienons erlauben. (Der Einfachheit halber sind die Hexaarylbenzole nach den ihnen zugrundeliegenden Tetraphenylcyclopentadienonen benannt!)

Wir haben die p-substituierten Tetraphenylcyclopentadienone der Methyl-, Methoxy-, Phenyl-, Chlor- und Brom- sowie der Dimethylamino-Reihe mit Diphenylacetylen zu den entsprechenden Hexaarylbenzolen umgesetzt.

In der Konstitution eindeutige Hexaarylbenzole der Substituenten-anordnung h sind auf dem Wege der DIELS-ALDERschen Synthese nicht darstellbar. Zum Vergleich haben wir jedoch die authentischen Hexaarylbenzole (1.4 - di - substituiert) aus den Tetraphenyl -

Tab.5 Schmelz- und Mischschmelzpunkte substituierter Hexaarylbenzole

Hexaaryl- benzole	Schmp. 'C	Mischung der Hexaarylbenzole	Schmp. 'C
<u>51e</u>	338	51e/51f	338
<u>51f</u>	338	51e/51i	335
<u>51i</u>	365	51f/51i	335
<u>52e</u>	307	52e/52f	307
<u>52f</u>	307	52e/52i	265
<u>52i</u>	310	52f/52i	265
<u>53e</u>	319	53e/53f	324
<u>53f</u>	325	53e/53i	325
<u>53i</u>	371	53f/53i	325
<u>54e</u>	317	54e/54f	320
<u>54f</u>	321	54e/54i	320
<u>54i</u>	374	54f/54i	321
<u>55e</u>	284	55e/55f	284
<u>55f</u>	284	55e/55i	307
<u>55i</u>	339	55f/55i	307
<u>56e</u>	306	56e/56f	306
<u>56f</u>	306	56e/56i	306
<u>56i</u>	362	56f/56i	310

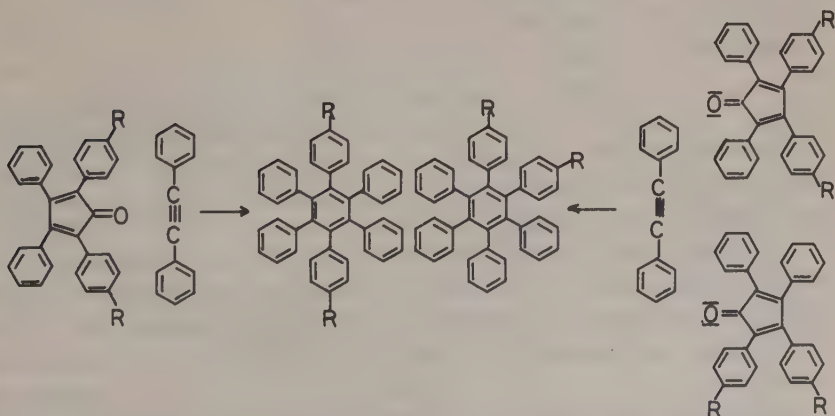


Abb.9 Mögliche Hexaarylbenzole bei der Umsetzung der Tetraphenylcyclopentadienone i, e, f mit Diphenylacetylen

cyclopentadienonen des Typs i synthetisiert und die Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte bestimmt. (vgl.Tab.5)

Die Schmelzpunkte der 1.4- und 1.2-disubstituierten Hexaphenylbenzole (Typ i bzw. f) unterscheiden sich erheblich. In allen Fällen stimmen die Schmelzpunkte der Hexaarylbenzole aus den Tetraphenylcyclopentadienonen fraglicher Konstitution (Typ e/h) mit denen aus Verbindungen des Typs f überein. Die Mischschmelzpunkte der Typen e/h mit f zeigen keine Depression, die von i mit e/h und die von i mit f ergeben jedoch eine erhebliche Depression von 30-50°C. (vgl.Tab.5) Diese Befunde ergeben für die Konstitution der fraglichen Tetraphenylcyclopentadienone übereinstimmend die Substituentenanordnung e.

Eine IR- oder NMR-spektroskopische Untersuchung der so gebildeten Hexaarylbenzole gibt, wie schon die Prüfung der Tetraaryl-cyclopentadienone selbst ergeben hat, keine zusätzliche Aufklärung über deren Konstitution. Auch die Aufnahme der Elektronenspektren ergaben, daß die Absorptionsmaxima der 1.2- bzw. 1.4-disubstituierten Verbindungen in den meisten Fällen sehr eng beieinander liegen, so daß auf eine genaue spektroskopische Untersuchung verzichtet werden konnte.

4.4. Reduktion zu Metallketylen und deren EPR-spektroskopische Untersuchung (HFS und g-Faktor)

Bei der Behandlung des Tetraphenylcyclopentadienons mit Kaliummetall in der Kälte und in Dioxan als Lösungsmittel entstehen Freie Radikale, die mit Hilfe der EPR-Spektroskopie nachgewiesen werden können. Die unsubstituierte Stammverbindung und einige substituierte Tetraphenylcyclopentadienone zeigen bei derartigen Untersuchungen eine HFS, die der des Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikals ähnlich ist.

Aus dem Nulldurchgang der Envelope, dem Schwerpunkt des EPR-Spektrums, läßt sich der g-Faktor ermitteln. Die auf diese Weise erhaltenen g-Faktoren der aus p-substituierten Tetraphenylcyclopentadienonen der Methyl-, Methoxy-, Phenyl- und Dimethylamino-

Ketyl	$\Delta g \cdot 10^{+6} \quad (\delta = \pm 12 \cdot 10^{-6})$	
	Chlorreihe	Bromreihe
<i>b</i>	23	80
<i>c</i>	78	240
<i>i</i>	53	158
<i>e/h</i>	99	307
<i>f</i>	151	472
<i>p</i>	137	403
<i>o</i>	168	548
<i>t</i>	192	639

Tab.6 g-Faktorverschiebung bei den Metallketylen der p-chlor- und p-brom-substituierten Tetracyclone

Reihe mit Alkalimetall zugänglichen Radikale unterscheiden sich im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht vom g-Faktor des Ketyls der Stammverbindung. Dagegen bewirkt die p-Substitution mit Chlor und Brom erhebliche, von der Art des Gegenions (Na^+ , K^+) unabhängige g-Faktorvergrößerung.

Fügt man zur Lösung des Ketyls des unsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienons nach Entfernen des Alkalimetalls ein p-brom-substituiertes Tetraphenylcyclopentadienon im Überschuß hinzu, läßt sich die gleiche g-Faktorverschiebung feststellen, wie sie aus der unabhängigen Umsetzung beider Tetraphenylcyclopentadienone mit Alkalimetall resultiert. Zwar stellt man eine Verkleinerung des g-Faktors fest, wenn man umgekehrt zur Lösung eines p-brom-substituierten Ketyls nach Entfernen des Alkalimetalls unsubstitu-

tadienons nach Entfernen des Alkalimetalls ein p-brom-substituiertes Tetraphenylcyclopentadienon im Überschuß hinzu, läßt sich die gleiche g-Faktorverschiebung feststellen, wie sie aus der unabhängigen Umsetzung beider Tetraphenylcyclopentadienone mit Alkalimetall resultiert. Zwar stellt man eine Verkleinerung des g-Faktors fest, wenn man umgekehrt zur Lösung eines p-brom-substituierten Ketyls nach Entfernen des Alkalimetalls unsubstitu-

iertes Tetraphenylcyclopentadienon zusetzt, jedoch werden die Werte der Tabelle 6 in keinem Falle erreicht.³¹⁾

Erhitzt man die Meßlösung, die noch Kaliummetall enthält, über längere Zeit auf 100°C, verschwindet das EPR-Signal. Möglicherweise wird das gebildete Radikal weiter zum diamagnetischen „aromatischen“ Tetraarylcyclopentadienon-Anion reduziert. Versetzt man nämlich eine derartige radikalfreie Lösung nach Entfernung des Kaliummetalls wieder mit unsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienon, bildet sich unter Symproportionierung wieder das ursprüngliche nachweisbare Radikal.

Diese Beobachtung kann man als Hinweis dafür werten, daß das Fünfringsystem intakt geblieben ist, daß es sich damit also wirklich um die reduzierte Form der Tetraphenylcyclopentadienone, also die Metallketylen, handeln muß. Die Ketylbildung aus den entsprechenden Tetraphenylcyclopentadienonen mit dem Ketyl des unsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienons als Reduktionsmittel (also in Abwesenheit des Alkalimetalls) beweist, daß auch die Halogensubstituenten bei der direkten Ketylerzeugung mit elementarem Kalium nicht angegriffen werden.

Da der g-Faktor des Ketyls des unsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienons wesentlich größer als der des in der Konstitution sehr ähnlichen Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikals ist³⁰⁾, das ja kein Heteroatom enthält, kann man auf eine hohe Lokalisation des ungepaarten Elektrons am O-Atom schließen. Die geringe Beeinflussung des g-Faktors der Ketylen von p-Methyl-, p-Phenyl-, p-Methoxy- und p-Dimethylamino-substituierten Tetraphenylcyclopentadienone ist auf die geringe Spindichte in den Phenylringen und auf die kleinen Spin/Bahn-Kopplungsparameter (λ) dieser Substituenten zurückzuführen. Auch die bei der Methoxy- und Dimethylaminogruppe möglichen n- π -Übergänge ergeben noch keine meßbare g-Faktorvergrößerung. Erst die Einführung der Halogensubstituenten, die wesentlich größere λ -Werte besitzen, ermöglicht eine meßbare Vergrößerung des g-Faktors.

Aus Tabelle 6 und Abbildung 10 geht hervor, daß sich die g-Faktorverschiebung additiv aus Inkrementen zusammensetzen läßt.

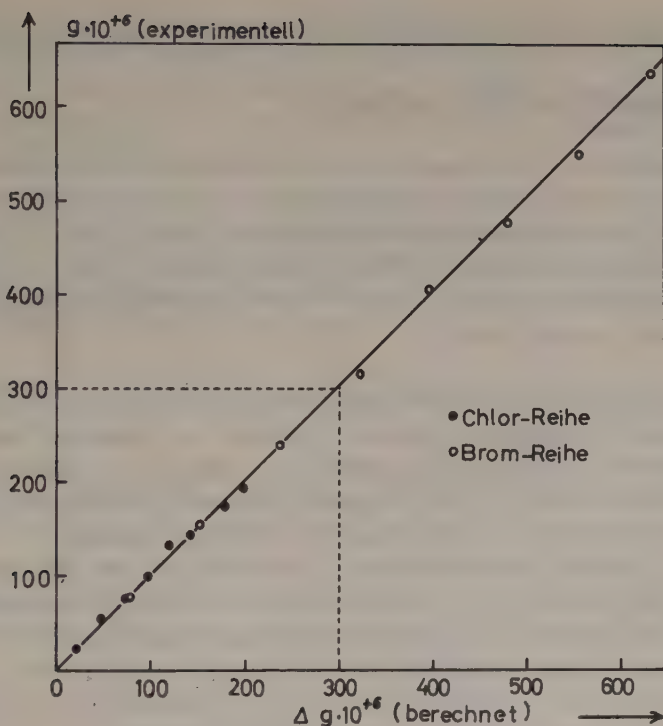


Abb. 10 g-Faktorverschiebung innerhalb der Reihe p-chlor- und p-bromsubstituierter Tetraphenylcyclopentadienon-Metallketyle

(Die beiden Inkremente sind die durch mono- α - und mono- β -Substitution bewirkten g-Faktorverschiebungen Br: $8 \cdot 10^{-6}$ und $240 \cdot 10^{-6}$, Cl: $25 \cdot 10^{-6}$ und $75 \cdot 10^{-6}$). Die strenge Additivität läßt sich nur so erklären, daß - konstante λ -Werte vorausgesetzt - durch Einführung eines weiteren oder mehrerer Halogenatome die Spindichte am Ort der ersteren nicht oder nur sehr wenig beeinflusst wird.

Wegen der festgestellten Inkrementbildung lassen sich auf diesem Wege die durch Kondensation entstandenen Tetraphenylcyclopentadienone fraglicher Konstitution nicht eindeutig dem Typ e oder h zuordnen, denn beide Isomere müssen danach ja den gleichen g-Faktor besitzen.

4.5. Zur Darstellung von Tetraphenylcyclopentadienonen des Typs h

4.5.1. Eindeutige Synthese des Typs h

Um die Frage klären zu können, ob bei der Kondensation von p-substituierten Benzilen und p-substituierten Dibenzylketonen ausschließlich Tetraphenylcyclopentadienone des Typs e oder h oder möglicherweise beide nebeneinander gebildet werden, war es nötig, einen Syntheseweg zu finden, aus dem eindeutig Verbindungen der Konstitution h resultieren.

Erst nach Kenntnis des spektroskopischen Verhaltens und einiger physikalischer Daten (Schmelzpunkt, R_f -Werte und anderes) kann eine Aussage darüber getroffen werden, ob es überhaupt und bis zu welchem Grade möglich ist, ein eventuelles Nebeneinander beider Strukturisomere zu erkennen. (Schmelzpunktbestimmung von Gemischen variabler Zusammensetzung, Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung der Lage der Absorptionsmaxima der Tetraphenylcyclopentadienone). Bislang beschränkte sich die Handhabung von Verbindungen des Typs h auf das aus den Bromiden g und i darstellbare, durch Delokalisierung der π -Elektronen mit h identische Freie Radikal. (vgl. Reaktionsschema Seite 37)

Auch zur Identifizierung der bei der Kondensation von „gegenseitig“, das heißt, mit Elektronen-donatoren und -acceptoren paraständig substituierten Ausgangsprodukten entstehenden Tetraphenylcyclopentadienone ist es wünschenswert, konstitutionell gesicherte Vergleichssubstanzen heranziehen zu können.

Die Substituentenstellung im späteren Tetraphenylcyclopentadienon ist zum Beispiel festgelegt, wenn dieses aus einer linearen Verbindung, etwa durch reduktive Cyclisierung gebildet wird. Geeignet für eine derartige Synthese ist das 1.3-Bisaryl-2.5-diphenyl-pentandion-(1.5), welches wir in Dioxan mit metallischem Natrium in das entsprechende Diol und durch Wasserabspaltung in das Dien überführen konnten. Dieses läßt sich mit p-Nitrosodimethylanilin zum Anil umsetzen und dessen Verseifung schließlich liefert das Tetraphenylcyclopentadienon.⁸⁾ M.M. BURSEY und T.A. ELWOOD,³³⁾ die als erste Autoren die Synthese eines zweifach

Fluor-substituierten Tetraphenylcyclopentadienons vom Typ h beschrieben und von deren Arbeit wir während unserer Versuche Kenntnis erhielten, beschritten den gleichen Weg mit nur geringen Abwandlungen (Cyclisierung mit Zink/Eisessig, Wasserabspaltung in 1-Butanol/Salzsäure).

Das oben genannte 1.3-Bisaryl-2.5-diphenyl-pentandion-(1.5) erhält man durch Umsetzung von entsprechend β -substituierten Desoxybenzoin mit dem aus Benzaldehyd und Acetophenon gebildeten „Chalkon“. (1-Phenyl-3-arylpropan-(2)-on-(1)).

Auf diesem Wege haben wir die Verbindungen 16h und 19h hergestellt

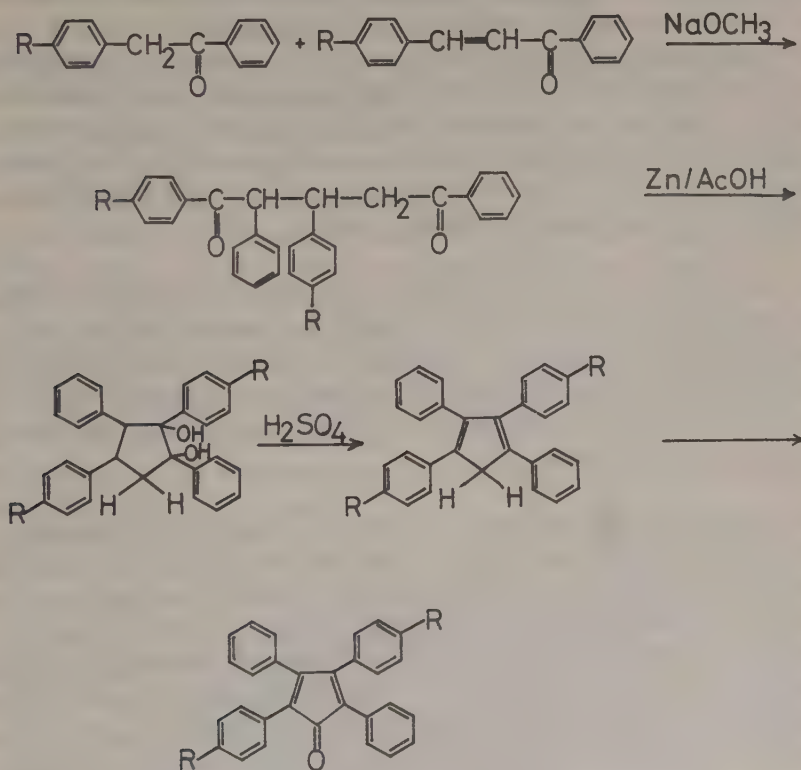


Abb.11 Eindeutige Synthese des Typs h

4.5.2. Kondensation von gemischt-substituierten Verbindungen zum Typ h

Nachdem der auf Seite 55 vorgeschlagene Kondensationsmechanismus an einer ganzen Reihe verschieden mono-substituierter Benzile und Dibenzylketone geprüft werden konnte, lag es nahe, durch Kombination eines p-ständig mit Elektronen-Acceptoren substituier-ten Benzils mit einem Dibenzylketon, das in p-Stellung Elektro-nen-Donatoren trägt, eine Änderung des Reaktionsablaufes im Sin-ne der Bildung des Typs h zu erzwingen.

Da mit Hilfe der Schmelzkondensation nun auch p-Nitro-substitu-ierte Ausgangsverbindungen eingesetzt werden können, bot sich die Kombination p-Nitrobenzil und p-Dimethylaminodibenzylketon zur Kondensation an. Durch Reduktion der Nitrogruppe zur Amino-gruppe und anschließende Methylierung sollte man auf diesem Wege zu dem Tetraphenylcyclopentadienon 21h gelangen. Einfacher und direkter wäre die Umsetzung des tosylierten Benzils 7c mit dem Dibenzylketon 14c. Durch Entquaternierung des Kondensationspro-duktes sollte unmittelbar 21h entstehen.

Wir hatten früher schon das Jodmethylat des p-Dimethylaminobenzils in alkoholischer Lösung mit KOH sowohl mit substituiertem als auch unsubstituiertem Dibenzylketon umgesetzt, mußten jedoch in beiden Fällen erkennen, daß noch vor der Kondensation Methyljo-did abgespalten wird und damit die Tetraphenylcyclopentadienone 21c bzw. 21e entstehen.

S.B. COAN, D.E. TRUCKER und E.I. BECKER³⁴⁾ haben das p-Dimethyl-aminobenzil-tosylat mit unsubstituiertem Dibenzylketon und Ver-wendung von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd zur Kondensation ge-bracht. Bei Verwendung von mono-substituiertem Dibenzylketon verläuft die Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen nicht er-folgreich. Deshalb haben wir die beiden Komponenten in der Schmel-ze zur Reaktion gebracht, erhielten aber neben sehr wenig tosy-liertem Tetraphenylcyclopentadienon als Hauptprodukt ein Tetra-phenylcyclopentadienon , das nach Schmelzpunkt und Absorption als 21e identifiziert werden konnte. Handversuche haben gezeigt, daß die mit Benzyltrimethylammoniumhydroxyd versetzte Schmelze

des tosylierten Benzils nach circa zehnminütigem Erhitzen (Schmelzpunkt des tosylierten Benzils 228°C) p-Toluolsulfonsäuremethylester abspaltet, damit also durch thermische Entquartierung p-Dimethylaminobenzil zurückgebildet wird, wodurch die Bildung von 21e bei gleichzeitiger Anwesenheit des entsprechend substituierten Dibenzylketons hinreichend Erklärung findet.

Die Basenkonzentration ist dabei ohne erkennbaren Einfluß. Da die Kondensation weder in Alkohol noch in Triäthylenglykol Ergebnisse zeigte, galt es nun Bedingungen zu finden, unter denen die Temperatur hinreichend variiert werden kann, um ihren optimalen Wert zu ermitteln. Dazu haben wir die bereits im Falle der p-Nitroverbindungen mit weniger Erfolg angewendete Paraffinschmelze wieder aufgegriffen, da hier die Temperatur von circa 90°C an beliebig gesteigert werden kann.

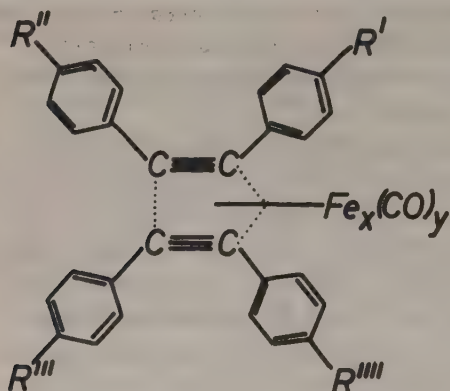
Mehrere orientierende Versuche haben gezeigt (jeweils 1 ml Benzyltrimethylammoniumhydroxyd auf je 0,005 Mol Ausgangssubstanz), daß bei Reaktionstemperaturen von mehr als 200°C fast nur 21e neben sehr wenig tosylierter Verbindung unbekannter Konstitution entsteht. Führt man die Kondensation bei 150°C durch, wird neben 21e ein Produkt gebildet, das nach Farbe und dünnschichtchromatographischen Verhalten dem Tetraphenylcyclopentadienon 21e sehr ähnlich ist, jedoch einen größeren R_F -Wert besitzt. Parallel zur Erniedrigung der Reaktionstemperatur steigt auch die Ausbeute an tosylierter Verbindung, jedoch in so geringem Maße, daß es bisher nicht gelungen ist, nennenswerte Mengen zu isolieren. Beläßt man die Probe für längere Zeit bei dieser Reaktionstemperatur, verstärkt sich die Bildung bisher nicht näher untersuchter, gelbfarbiger Nebenprodukte.

Nach Auswaschen des vermutlich tosylierten Tetraphenylcyclopentadienons in der Säule mit Benzol konnten wir durch anschließendes Eluieren mit Aceton ein reines Produkt isolieren, dessen Elektronenspektrum Absorptionsmaxima bei 312 und 518 nm zeigt (Zum Vergleich die Maxima des Tosylats der Verbindung 21e - gemessen in Dioxan/Methanol 1:1 - $\lambda_1 = 330$ nm, $\lambda_2 = 510$ nm). Leider ist es bisher nicht gelungen, die Reaktionsbedingungen so zu optimieren, daß die tosylierte Verbindung ausschließlich oder zumindest in größeren Mengen gebildet wird.

4.5.3. Synthese nach SCHRAUZER

Wie bereits erwähnt, läßt sich die von G. SCHRAUZER⁹⁾ beschriebene Synthese des Tetraphenylcyclopentadienons (ausgehend von Diphenylacetylen) auch mit substituierten Ausgangsverbindungen nachvollziehen.

Setzt man zum Beispiel in dieser Reaktion p-Dimethylamino-tolan ein, ist die Entstehung der Tetraphenylcyclopentadienone 21i, 21f und 21h, nicht aber die Bildung des Typs 21e denkbar.



	R'	R''	R'''	R''''
<u>21i</u>	+			+
<u>21f</u>		+	+	
<u>21h</u>	+		+	
<u>21e</u>	+	+		

Abb.12 Bildung von Tetraphenylcyclopentadienonen verschiedener Substituentenanordnung durch Reaktion von mono-p-substituiertem Tolan mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nach G. SCHRAUZER

Hierin besteht eine Möglichkeit, die durch andere Synthesen nicht darzustellende Verbindung 21h und andere Tetraphenylcyclopentadienone dieses Typs zu erhalten.

Speziell im Falle der p-dimethylamino-substituierten Verbindungen sollte auf Grund der in dieser Reihe differierenden R_f -Werte (21f > 21h > 21i) auch dann eine Isolierung des Typs h möglich sein, wenn alle drei Möglichkeiten der Umsetzung realisiert sind.

Denkbar wäre überdies auf Grund sterischer Verhältnisse eine bevorzugte Umsetzung im Sinne der Bildung von 21f und 21h. Tatsächlich erhält man bei der thermischen Zersetzung der von G. SCHRAUZER

beschriebenen Komplexe II und III nur zwei Reaktionsprodukte, die sich säulenchromatographisch trennen lassen. Danach erweist sich eine Verbindung nach Farbe, Mischschmelzpunkt, R_f -Wert und insbesondere durch Vergleich des charakteristischen Elektronenspektrums als identisch mit 21f. Das zweite isolierte Produkt ist nach den eben genannten Kriterien deutlich verschieden von 21i.

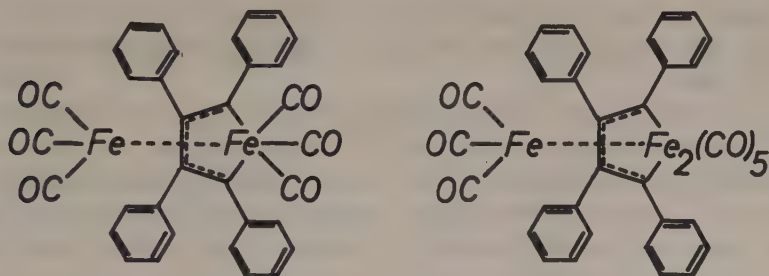


Abb.13 Komplex II und Komplex III nach G. SCHRAUZER

Die Maxima im Elektronenspektrum liegen bei 321 und 476 nm, der R_f -Wert ist kleiner als der von 21f, jedoch größer als der von 21i und 21e. Die Elementaranalyse dieser Verbindung, bei der es sich um 21h handeln könnte, liefert allerdings geringfügig zu hohe Werte. Auch das Massenspektrum ist nicht eindeutig, so daß über Natur und Konstitution des hier gebildeten Produktes noch keine endgültige Aussage getroffen werden kann.

Die Beobachtung Schrauzers, daß neben einem weiteren Komplex - aus dem Filtrat von Komplex II isolierbar - auch Tetraphenylcyclopentadienon gebildet wird, fanden wir bestätigt, jedoch erfolgt die Bildung in sehr geringem Maße. Interessant ist die Tatsache, daß die bei Einsatz mono-p-dimethylaminosubstituierter Tolans erhältliche Verbindung im Elektronenspektrum Absorptionsmaxima aufweist, die deutlich von denen der Verbindungen 21e, 21f und 21i verschieden und auch sonst mit keiner bekannten Verbindung der p-dimethylaminosubstituierten Reihe identisch sind. ($\lambda_2 = 335$, $\lambda_2 = 612$ nm). Genauere Untersuchungen zur Identifizierung dieser Substanz müssen noch vorgenommen werden.

5. Weitere Reaktionen der Tetraphenylcyclopentadienone

Wie an anderer Stelle beschrieben^{35) 36)}, haben wir aus g-Faktormessungen an Tetraphenylcyclopentadienon-Metallketylen Schlüsse auf die Molekülstruktur der betreffenden Verbindungen ziehen können. (vgl. auch S. 41)

Im Rahmen dieser Arbeiten schien es wünschenswert, die Carbonylgruppe des Tetraphenylcyclopentadienonsystems durch Heteroatome zu ersetzen.

Die Untersuchung der Pyrrol-Radikal-Analoga zu den Metallketylen der Tetraphenylcyclopentadienone³⁷⁾ hat gezeigt, daß die Absorptionsmaxima mit steigender Substituentenzahl zu längeren Wellenbereichen hin verschoben werden. Ortho-Substitution hingegen bewirkt aufgrund der verstärkten Torsion der sterisch gehinderten Phenylringe eine Verschiebung in den kürzerwelligen Bereich. Im Vergleich zu den analog substituierten Tetraphenylcyclopentadienon-Metallketylen zeigt sich eine hohe Spin-Dichte des ungepaarten Elektrons in den Phenylringen.

Um derartige Vergleiche auch auf andere Heteroatom-Analoga ausdehnen zu können, haben wir zunächst die von L.F.FIESER³²⁾ beschriebene Umwandlung der Tetraphenylcyclopentadienone in Tetraphenylthiophene durch Umsetzung mit Schwefel auf substituierte Verbindungen zu erweitern versucht. Auch die weitere Umsetzung zu den Tetraphenylthiophen-1.1-dioxiden haben wir in der p-methoxysubstituierten Reihe vorgenommen.

Vorerst orientierende Untersuchungen haben ergeben, daß die Elektronenspektren sich nicht wesentlich von denen der Tetraphenylcyclopentadienone unterscheiden. Auch hier bestätigt sich die an Tetraphenylpyrrolen beobachtete Verschiebung der Absorptionsmaxima in den längerwelligen Bereich.

Mit Alkalimetall lassen sich aus Tetraphenylthiophenen Freie Radikale erzeugen, die im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht näher untersucht werden können. Von Interesse wären in diesem Zusammenhang p-bromsubstituierte Tetraphenylthiophene, da durch

Halogensubstitution auf Grund der sehr großen Spin-Bahn-Kopplungsparameter λ eine erhebliche Beeinflussung des g-Faktors zu erwarten ist.

6. Diskussion der Ergebnisse

Bei der Darstellung der Serien der p-Methoxy-, p-Chlor- und p-Brom-substituierten Tetraphenylcyclopentadienone hat sich bestätigt, daß die Kondensationsmethode nach W. DILTHEY¹⁰⁾ die universellste und in den meisten Fällen zum Erfolg führenden Synthesemöglichkeit ist. Es hat sich gezeigt, daß in den Fällen, in denen die Synthese nicht gelingt, auch eine relativ breite Variation der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Reaktionszeit und Hilfsbase) keine Erfolge bringt.

Die Ausführung der Kondensation in der Schmelze der Reaktionspartner ist kein zuverlässiger präparativer Weg, um vorhandene Lücken in verschiedenen substituierten Serien von Tetraphenylcyclopentadienonen zu schließen, führt aber gerade bei höher substituierten Verbindungen häufig zu besseren Ausbeuten oder stellt den einzig möglichen Syntheseweg dar. So ist es zwar nicht gelungen, die Verbindungen 21o und 21t auf diesem Wege in analytisch-reiner Form zu isolieren, die spektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte läßt aber die Bildung der entsprechenden Tetraphenylcyclopentadienone vermuten. Entsprechende Untersuchungen zur Verbesserung der Ausbeuten und zur Isolierung der Substanzen sind noch im Gange. Die Verbindung 17p jedoch, die bislang nur spektroskopisch nachzuweisen war, konnte in guter Ausbeute erhalten werden.

Die Synthese von ortho-substituierten bzw. gemischt para-substituierten Tetraphenylcyclopentadienone ist noch nicht eingehend genug untersucht, um hier schon verbindliche Gegenüberstellungen beider Varianten vorzunehmen. Zumindest aber hat sich gezeigt, daß im Falle der gemischt substituierten Verbindungen die Kondensation in der Schmelze immer der herkömmlichen Methode vorzuziehen ist, da sich im allgemeinen bessere Ausbeuten erzielen lassen und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte einfacher ist. Darüber hinaus wird über diese Kondensationsvariante die Einführung der Nitro-Gruppe ermöglicht, ein bisher nicht gangbarer Weg, der unter Umständen dazu beitragen könnte, den Kondensationsmechanismus zu erhellen (vgl.S.46).

Wesentliche Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Konstitution der gebildeten Tetraphenylcyclopentadienone bei Einsatz mono-substituierter Reaktionskomponenten.

Um Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten, wurde die Reaktion an einem größeren Material p-substituierter Verbindungen untersucht. Wesentlich für die Klärung dieser Frage ist die Unterscheidung der beiden denkbaren, nämlich der 2.3- und der 2.4-di-para-substituierten Tetraphenylcyclopentadienone.

Die Absorptionsmaxima der Elektronenspektren erlauben keine Zuordnung zu dem einen oder dem anderen Typ. Zwar schließen sich die synthetisierten Verbindungen dem allgemeinen Verhalten bekannter Tetraphenylcyclopentadienone an, jedoch wird die Lage der Maxima von der Stellung der jeweiligen Substituenten wenig beeinflusst.

Zur Konstitutionsaufklärung wurden deshalb die Elektronenspektren der aus den synthetisierten Tetraphenylcyclopentadienonen zugänglichen Freien Pentaarylcyclopentadienyl-Radikale herangezogen, die ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum zeigen. In der Gruppe der an zwei Phenylringen substituierten Radikale sind ja sowohl Typ e als auch Typ h auf eindeutigen Wege zugänglich, und zwar über die Tetraphenylcyclopentadienone der Substituentenstellung f bzw. i und über die Pentaphenylcyclopentadienole des Typs d bzw. g. Durch diese Delokalisation des Radikalelektrons wird $e=f=d$ bzw. $h=i=g$. Entsprechendes gilt für die Gruppe der an drei Phenylringen substituierten Radikale, weil $k=o=n$ und $l=m=p$ ist; o, n, m und p sind eindeutig darstellbar. Die Gegenüberstellung der Spektren der jeweiligen authentischen mit den konstitutionell ungesicherten Radikalen in Tab.4 (Seite 36) ergibt, daß die aus den konstitutionell ungesicherten Tetraphenylcyclopentadienonen e/h abgeleiteten Radikale mit den Spektren der gesicherten Radikale f und d bzw. o und n, nicht aber mit den Typen i und g, bzw. m und p übereinstimmen. Diese Befunde machen eine „cis“-Kondensation wahrscheinlich. Die Zuordnung der p-Methoxy-, p-Chlor-, p-Brom- und p-Phenyl-substituierten Tetraphenylcyclopentadienone zum Typ e scheint durch diese Vergleiche gesichert.

Die Massen-, NMR- und Ultrarot-Spektroskopie kann, wie schon gezeigt wurde (vgl. Seite 25), nicht zur Konstitutionsermittlung herangezogen werden.

Die in einer DIELS-ALDER-Reaktion aus Tolan und den Tetraphenylcyclopentadienonen des Typs e/h gebildeten Hexaarylbenzole ungesicherter Konstitution können mit den authentischen Verbindungen f (aus Tetraphenylcyclopentadienon f) verglichen werden, denn f muß mit e identisch sein. In der Konstitution eindeutige Hexaarylbenzole der Substituentenanordnung g sind auf diesem Syntheseweg nicht darstellbar. Zu Vergleichszwecken wurden jedoch die Verbindungen des Typs i synthetisiert. Die Schmelzpunkte der Hexaarylbenzole aus den Tetraphenylcyclopentadienonen e/h stimmen in allen Fällen mit denen von f überein. Die Mischschmelzpunkte der Typen f mit e/h zeigen keine Depression, die von i mit e/h ergeben eine erhebliche Depression von etwa 30-60°C. (vgl. Tab. 5, Seite 39). Auch diese Befunde ergeben für die Konstitution der fraglichen Tetraphenylcyclopentadienone die Substituentenanordnung e.

Die aus Tetraphenylcyclopentadienonen durch Reduktion mit Alkalimetall gebildeten Metallketylen (vgl. S. 41) bzw. deren EPR-spektroskopische Untersuchung konnte in der Frage der Konstitutionsermittlung nicht erfolgreich eingesetzt werden. Die EPR-Hyperfeinstrukturaufspaltung der Metallketylen erlaubt keine Aussagen über die Substituentenanordnung³⁶⁾ und auch die g-Faktoren sind für eine Zuordnung des Typs e/h ungeeignet. Lediglich die Einführung von p-ständigen Halogenatomen ergibt, verglichen mit dem „Stammketyl“, eine meßbare g-Faktorvariation (vgl. S. 41), jedoch läßt die festgestellte Inkrementbildung keine Unterscheidungsmöglichkeiten zwischen Typ e und Typ h zu.

Auch bei den Freien Radikalen erlauben weder die HFS noch die g-Faktorverschiebungen Schlüsse auf die Substituentenanordnung.

Alle Ergebnisse deuten also darauf hin, daß die in ihrer Konstitution fraglichen Tetraphenylcyclopentadienone e/h zum Typ e gehören. Demnach erfolgt die Bildung dieser Verbindungen aus mono-p-substituierten Benzilen und mono-p-substituierten Dibenzylke-

tonen im Sinne einer „cis“-Kondensation. Bemerkenswerterweise dirigieren sowohl Substituenten mit negativen als auch mit positiven Hammett- σ -Konstanten in Richtung auf das Endprodukt des Typs e.

Folgende mechanistische Betrachtung macht diesen Befund verständlich:

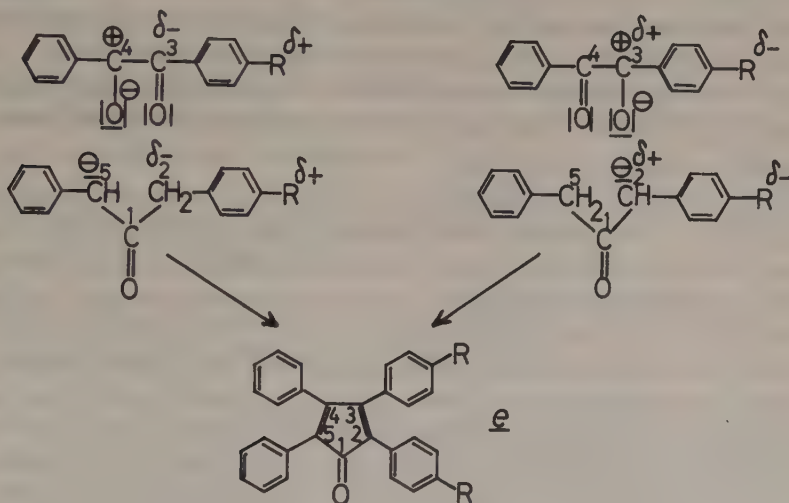


Abb.14 Zum Mechanismus der Kondensation mono-p-substituierter Benzile mit mono-p-substituierten Dibenzylketonen

Das von H.KURRECK und W.BROSER³⁰⁾ bereits für die Dimethylamino-gruppe angegebene Reaktionsschema soll am Beispiel der Substituenten mit negativen Hammett-Konstanten näher erläutert werden:

Im Dibenzylketon wird das spätere C-Atom 2 durch den Substituenten negativiert und somit die Abspaltung des Protons am C-Atom 5 begünstigt. Im Benzil schwächt der Substituent den elektrophilen Charakter des zukünftigen C-Atoms 3. Daher wird sich das zuerst am C-Atom 5 formal entstehende einsame Elektronenpaar bevorzugt an das spätere C-Atom 4 des Benzils anlagern. Durch diese Verknüpfung aber ist die Stellung im Endprodukt festgelegt.

Für Substituenten mit positiven Hammett- σ -Konstanten ist der Ablauf der Kondensation zum Produkt e ebenfalls im Schema skizziert.

Danach ist also festzustellen, daß eine Kondensation zum Typ h offenbar nicht möglich ist, wenn Benzil und Dibenzylketon gleichartig substituiert sind. Dagegen wäre es zu erwarten, daß Tetraphenylcyclopentadienone des Typs h gebildet werden, wenn die Substituenten der beiden Reaktionspartner Hammett- σ -Konstanten mit entgegengesetzten Vorzeichen haben.

Die Umsetzung des mono-p-dimethylaminosubstituierten Dibenzylketons mit dem Tosylat des gleichartig substituierten Benzils, bei der nach dem Mechanismus die Bildung des Typs h zu erwarten wäre, ($\sigma_{N(CH_3)_2} = -0,600$, $\sigma_{N^+(CH_3)_3} = +0,859$) ist allerdings bisher nicht gelungen. (vgl. S. 47)

Ebenso verläuft die Kondensation von mono-p-nitrosubstituiertem Benzil mit mono-p-dimethylaminosubstituiertem Dibenzylketon nur sehr unvollständig. Zwar kann auf säulenchromatographischem Wege eine tieffarbige Verbindung in geringen Mengen isoliert werden, jedoch fehlt in diesem Falle das 4-Nitro-4'-dimethylaminobenzil, dessen Synthese bisher nicht gelungen ist. Durch dessen Kondensation mit Dibenzylketon könnte man ein hinsichtlich seiner Konstitution gesichertes Tetraphenylcyclopentadienon erhalten. Ein Vergleich der entsprechenden Hexaarylbenzole würde die Zuordnung der durch Kondensation der monosubstituierten Komponenten dargestellten Verbindung zum Typ e bzw. h ermöglichen.

Damit steht der Beweis noch aus, daß unter Verwendung "gegen-sinnig" substituierten Reaktionspartner der Kondensationsmechanismus beeinflußt werden und die Bildung eines Tetraphenylcyclopentadienons vom Typ h erzwungen werden kann.

7. Präparativer Teil

Die Ultrarot-Spektren wurden mit einem LEITZ Infrarotspektrographen vollautomatisch registriert. Dabei lagen die Substanzen als KBr-Preßlinge in einer Konzentration von 4 mg Substanz auf 350 mg KBr vor oder die Messungen wurden in NaCl-Küvetten ausgeführt. Als Lösungsmittel diente Chloroform, die verwendeten Lösungen waren circa 4 %ig.

Die Elektronen-Spektren im sichtbaren und UV-Bereich wurden in einem Beckmann DK-2 Spektrophotometer in Quarzküvetten der Schichtdicke 10 mm aufgenommen.

Die Massenspektren wurden mit einem Varian M 60 bei einer Energie von 70 eV aufgenommen.

Die Elektronen-Resonanzmessungen wurden mit einem AEG-Gerät (Typ 12-X, 125 kHz-Feldmodulation) durchgeführt.

Die Säulenchromatographie wurde jeweils in speziell angefertigten Säulen der Abmessung 3 x 30 cm, verschlossen mit G3-Fritten und in einem Schliffhahn endend, mit Silicagel (30-70 mesh ASTM, Merck) der Korngröße 0,2 - 0,5 mm und Benzol als Laufmittel ausgeführt. Als Wirbelschutz dienten Rundfilter. Die angegebenen Ausbeuten entsprechen Durchschnittswerten, die sich aus mehreren Ansätzen ergeben.

Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

7.1 Substituierte Tetraphenylcyclopentadienone

A. Kondensation nach DILTHEY und QUINT

Da die bei der Kondensation der Benzile mit den Dibenzylketonen auftretenden Schwierigkeiten in starkem Maße vom Grad und der Art der Substitution abhängen, kann nicht in jedem Falle eine generelle Arbeitsvorschrift mit Erfolg angewendet werden. Zweckmäßig scheint daher der folgende Weg:

Der siedenden Lösung bzw. Aufschlämmung von jeweils 100 mMol des substituierten Benzils und des substituierten Dibenzylketons in 60-100 ml Äthanol werden circa 5 ml entnommen. Durch tropfenweise Zugabe einer Lösung von KOH in Äthanol (bis zur bleibenden Dunkelfärbung), dauerndes Erhitzen der Probe und kräftiges Reiben mit einem Glasstab bilden sich die stark farbigen Kristalle des Tetraphenylcyclopentadienons. Der erhaltene Kristallbrei wird dem siedenden Hauptansatz gemeinsam mit der ermittelten KOH-Menge in Äthanol zugegeben. Nach entsprechender Reaktionszeit fällt das Tetraphenylcyclopentadienon aus (spätestens nach dem Erkalten der Lösung), wird abgesaugt und mit heißem Alkohol gewaschen. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther oder Toluol liefert dünnschichtchromatographisch-reine Produkte.

B. Kondensation in der Schmelze

Das Gemenge von je 10 mMol substituierten Benzils und Dibenzylketons wird im Metallbad gerade zum Schmelzen erwärmt. Man hält diese Temperatur mit Hilfe eines Kontaktthermometers konstant und gibt zur Schmelze 2 ml Benzyltrimethylammoniumhydroxyd. Unter spontaner Reaktion färbt sich die Schmelze dunkel; man entfernt nach circa zwanzigminütiger Reaktionszeit das Metallbad und läßt erstarren. Der zerkleinerte Schmelzkuchen wird in Benzol aufgenommen und die Lösung bis zur neutralen Reaktion mit angesäuertem Wasser gewaschen. Man trocknet über Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Erstarrt das zurückbleibende Öl im Kühlschrank, wird mit Alkohol ausgekocht und wie üblich aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Andernfalls nimmt man wieder mit Benzol auf und isoliert das Produkt säulenchromatographisch.

Sollen p-Nitro-substituierte Ausgangsverbindungen zur Kondensation gebracht werden, lassen sich wesentlich bessere Ausbeuten erzielen, wenn der eingesetzten Menge Benzyltrimethylammoniumhydroxyd vorher durch Erhitzen im Vakuum der größte Teil Methanol entzogen wird.

C. Synthese nach G. SCHRAUZER

Zu einer Lösung von 28 mmol des substituierten Diphenylacetylen in 75 ml Benzol gibt man 7 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und erhitzt das Reaktionsgemisch im Quarzkolben durch Bestrahlen mit einer 100 W UV-Lampe zum Rückfluß. Nach achtstündiger Bestrahlung wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 75 ml heißer Essigsäure aufgenommen, unter Kühlung kristallisiert aus der Lösung der Komplex III aus.

Das Filtrat wird nun tropfenweise mit Wasser versetzt, bis Komplex II abgeschieden wird.

Beide Komplexe werden in Diphenyläther 20 Stunden lang auf 180°C erhitzt, die Zersetzungsprodukte in Benzol aufgenommen und chromatographisch gereinigt.

Die Beobachtung SCHRAUZERS, daß neben dem Komplex I, aus dem Filtrat von Komplex II durch Versetzen mit n-Hexan/Wasser isolierbar, Tetraphenylcyclopentadienon abgeschieden wird, fanden wir bestätigt, jedoch wird sowohl der Komplex I als auch das entsprechende Tetraphenylcyclopentadienon in so geringer Menge gebildet, daß eine Aufarbeitung nicht lohnend erscheint.

D. Eindeutige Synthese des Typs h

2.5-Diphenyl-1.3-bisaryl-pentandion-(1.5)

0,1 Mol 1-Phenyl-3-aryl-propen-(2)-on-(1) (aus dem entsprechend substituierten Benzaldehyd und Acetophenon durch alkalische Kondensation) und 0,1 Mol Arylbenzylketon werden in 200 ml Methanol gelöst und mit 0,5 g Natrium in 10 ml Methanol versetzt. Es wird eine Stunde zum Rückfluß erhitzt. Danach fällt ein weißes Produkt aus, welches nach dem Absaugen aus Eisessig umkristallisiert wird.

2.4-Diphenyl-1.3-bisaryl-cyclopentadien-(1.3)

Abweichend von der Methode nach G.ZIEGLER und B.SCHNELL kann der reduktive Ringschluß in THF mit Natrium durchgeführt werden. Dazu werden 0,01 Mol Pentandion in THF gelöst und mit 0,5 g Natrium versetzt. Die Lösung färbt sich orange. Nach fünfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird vom nicht umgesetzten Natrium abdekantiert und in verdünnte Essigsäure gegeben. (Die Lösung muß sauer reagieren). Nach Extraktion mit CHCl_3 wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingeengt.

Ohne weitere Reinigung kann das erhaltene Produkt zur Wasserabspaltung eingesetzt werden. Dazu löst man in 100 ml Eisessig und versetzt mit 5 ml H_2SO_4 . Nach dreißigminütigem Kochen unter Rückfluß wird auf Eiswasser gegeben und mit Benzol extrahiert. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Aceton oder auf säulenchromatographischem Wege mit Kieselgel und Benzol.

3.5-Diphenyl-2.4-bisaryl-cyclopentadien-(2.4)-on-(1)

Analog der Vorschrift von L. MEHR, E.I. BECKER und P.E. SPOERRI⁸⁾ werden 1 mMol des substituierten Diens und 3 mMol p-Nitrosodimethylanilin in 10 ml Benzol/Methanol (3:1) gemischt und zum Sieden gebracht. Einige Tropfen einer Natrium-Methylatlösung werden zugegeben und weitere 10 min. zum Rückfluß erhitzt. Dann gibt man 20 ml konzentrierte HCl hinzu und kocht circa 30 min. weiter.

Nach dem Erkalten wird mit Benzol extrahiert, mit Wasser neutral gewaschen und nach dem Trocknen eingeengt.

Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit Kieselgel/Benzol.

2.5-Diphenyl-1.3-bis-(p-methoxyphenyl)-pentandion-(1.5)

$C_{31}H_{28}O_4$	Ber. C 80,15	H 6,08
(464,57)	Gef. C 80,37	H 6,26

Schmp. 162°C

2.5-Diphenyl-1.3-bis-(p-dimethylaminophenyl)-pentandion-(1.5)

$C_{33}H_{34}N_2O_2$	Ber. C 80,78	H 6,99	N 5,71
(490,65)	Gef. C 80,52	H 7,00	N 6,00

Schmp. 162°C

2.5-Diphenyl-1.3-bis-(p-methylphenyl)-pentandion-(1.5)

$C_{31}H_{28}O_2$	Ber. C 86,08	H 6,52
(432,57)	Gef. C 86,09	H 6,51

2.5-Diphenyl-1.3-bis-(p-bromphenyl)-pentandion-(1.5)

$C_{29}H_{22}Br_2O_2$	Ber. C 61,94	H 3,94	Br 28,42
(562,37)	Gef. C 61,64	H 3,89	Br 28,34

Schmp. 153°C

2.4-Diphenyl-1.3-bis-(p-methylphenyl)-cyclopentadien-(1.3)

$C_{33}H_{32}$	Ber. C 93,42	H 6,58
(428,62)	Gef. C 93,21	H 6,62

Schmp. 161°C

Das 2.4-Diphenyl-1.3-bis-(p-bromphenyl)-cyclopentadien-(1.3) konnten wir nicht in analysenreiner Form isolieren. Die ursprünglich weiße Substanz färbt sich schon nach kurzem Stehenlassen an der Luft intensiv rosa.

Schmelzpunkte, Analysen und Ausbeuten der dargestellten Tetraphenylcyclopentadienone

-cyclopentadien-(2.4)-on-(1)	Schmp. °C	Ausb. (%) Methode	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber.C Gef.C	H H
3.5-Diphenyl-2.4-bis-(p-tolyl)	<u>16h</u> 177-178	30	D C ₃₁ H ₂₄ O (412,53)	90,26 89,99	5,86 5,81
3.5-Diphenyl-2.4-bis-(p-brom-phenyl)	<u>19h</u> 220-221	45	D C ₂₉ H ₁₈ Br ₂ O (542,29)	64,23 64,75	3,34 3,83
5-Phenyl-2.3.4-tris-(p-chlor-phenyl)	<u>18o</u> 242-243	73	A C ₂₉ H ₁₇ Cl ₃ O (487,83)	71,40 71,59	3,51 3,50
4-Phenyl-2.3.5-tris-(p-chlor-phenyl)	<u>18p</u> 231-232	68	A C ₂₉ H ₁₇ Cl ₃ O (487,83)	71,40 71,11	3,51 3,59
5-Phenyl-2.3.4-tris-(p-brom-phenyl)	<u>19o</u> 252-253	48	A C ₂₉ H ₁₇ Br ₃ O (621,19)	56,07 56,01	2,76 2,82
4-Phenyl-2.3.5-tris-(p-brom-phenyl)	<u>19p</u> 238-240	57	A C ₂₉ H ₁₇ Br ₃ O (621,19)	56,07 56,18	2,76 2,95
5-Phenyl-2.3.4-tris-(p-methoxy-phenyl)	<u>20o</u> 219-220	67	A/B C ₃₂ H ₂₆ O ₄ (474,53)	80,99 80,89	5,52 5,36
4-Phenyl-2.3.5-tris-(p-methoxy-phenyl)	<u>20p</u> 212-213	59	A/B C ₃₂ H ₂₆ O ₄ (474,53)	80,99 81,18	5,52 5,52
4-Phenyl-2.3.5-tris-(biphenyl-yl-[4])	<u>17p</u> 136-138	72	B C ₄₇ H ₃₂ O (612,77)	92,12 92,14	5,26 5,26
2.4.5-Triphenyl-3-(p-nitro-phenyl)	<u>107</u> 179-180	46	B C ₂₉ H ₁₉ NO ₃ (429,48)	81,10 81,11	4,46 4,42

Br

29,47

Cl

21,81

21,89

21,81

21,69

38,59

38,70

38,59

38,65

OCH₃

19,62

19,89

19,62

19,88

N

3,26

3,26

-cyclopentadien-(2.4)-on-(1)	Schmp. 'C	Ausb. (%) Methode	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber.C Gef.C	H H
2.5-Diphenyl-3.4-bis-(p-nitro-phenyl)	<u>108</u>	39 B	C ₂₉ H ₁₈ N ₂ O ₅ (474,49)	73,41 73,28	3,82 3,55 5,90 6,06 OCH ₃
2.5-Diphenyl-3.4-bis-(o-methoxy-phenyl)	<u>109</u>	70 B	C ₃₁ H ₂₄ O ₃ (444,53)	83,76 83,55	5,44 5,36 13,96 13,79
2.5-Bis-(p-bromphenyl)-3.4-bis-(p-chlorphenyl)	<u>111</u>	74 A	C ₂₉ H ₁₆ Br ₂ Cl ₂ O ₅ (611,19)	95,99 56,91	2,66 2,88
4.5-Diphenyl-2-(p-bromphenyl)-3-(biphenyl)-[4]	<u>113</u>	66 A/B	C ₃₅ H ₂₃ BrO (539,49)	77,92 77,94	4,29 4,35 14,81 14,68 Br
3.4-Bis-(p-bromphenyl)- 2.5-bis-(p-dimethylaminophenyl)	<u>118</u>	56 A/B	C ₃₃ H ₂₈ Br ₂ N ₂ O (628,44)	63,07 63,40	4,49 4,55 25,43 4,46 4,42 N
4-Phenyl-3-(p-bromphenyl)-2.5-bis-(p-dimethylaminophenyl)	<u>116</u>	63 A/B	C ₃₃ H ₂₉ BrN ₂ O (549,53)	72,13 72,21	5,32 5,55 14,54 14,41 5,10 5,00
5-Phenyl-3.4-bis-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-bromphenyl)	<u>115</u>	46 B	C ₃₃ H ₂₉ BrN ₂ O (549,53)	72,13 72,35	5,32 5,18 14,54 14,28 5,10 5,14
4.5-Diphenyl-3-(p-dimethylaminophenyl)-2-(p-bromphenyl)	<u>114</u>	43 B	C ₃₁ H ₂₄ BrNO (506,46)	73,52 73,43	4,78 4,83 15,78 15,90 2,77 2,93
2.5-Diphenyl-3-(p-bromphenyl)-4-(p-dimethylaminophenyl)	<u>110</u>	68 B	C ₃₁ H ₂₄ BrNO (506,46)	73,52	4,78 15,78 2,77

7.2. Synthese der Pentaphenylcyclopentadienole

In die ätherische Lösung der entsprechenden metallorganischen Verbindung (siehe dort) wird unter Stickstoff bei gutem Rühren langsam 0,05 Mol des festen feingepulverten Tetraphenylcyclopentadienons eingetragen. Es erfolgt eine augenblickliche Entfärbung der Verbindung. Nachdem etwa ein Drittel der Gesamtmenge des Tetraphenylcyclopentadienons eingetragen ist, wird die Lösung mit absolutem Benzol verdünnt. Das entfällt, wenn man von vornherein das Tetraphenylcyclopentadienon in absoluter benzolischer Lösung zur Reaktion bringt. Wenn alles Tetraphenylcyclopentadienon umgesetzt ist, wird die gelblichbraune Reaktionslösung eine Stunde zum Sieden erhitzt. Anschließend zersetzt man vorsichtig mit Eiswasser und extrahiert nach Neutralisation mit verdünnter HCl bzw. NH_4Cl -Lösung die wässrige Phase mehrmals mit Benzol. Die vereinigten Extrakte werden mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es verbleibt ein gelbliches Öl, welches mit Äthanol ausgekocht wird. Dabei fällt das Carbinol kristallin an.

Mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther liefert dünn-schichtchromatographisch einheitliche Produkte.

Beim Einsatz von offenbar sterisch gehinderten (o.o'-disubstituierten) metallorganischen Verbindungen entstehen häufig Nebenprodukte, deren Abtrennung nur durch säulenchromatographische Behandlung (Kieselgel und Benzol/Petroläther 4:1) des oben beschriebenen öligen Reaktionsproduktes gelingt.

Metallorganische Verbindungen

1. Phenyl-lithium: aus 1,4 g Lithium in 150 ml abs. Äther und 15,7 g (0,1 Mol) Brombenzol
2. p-Chlor-phenylmagnesiumbromid: aus 2,4 g Magnesium in 100 ml abs. Äther und 19,2 g (0,1 Mol) p-Bromchlorbenzol in abs. Äther gelöst
3. p-Anisyl-lithium: aus 18,8 g (0,1 Mol) p-Bromanisol durch Zutropfen einer äquivalenten Menge ätherischer Butyl-lithiumlösung bei 0°C in 15 Minuten

4. 2-Li-resorcindimethyläther: aus 13,8 g (0,1 Mol) Resorcindimethyläther in abs. Äther und Zugabe der äquivalenten Menge ätherischer Butyl-lithiumlösung. Nach sechzigstündigem Stehen fällt das Li-Derivat in Form schwach gelblicher Nadeln aus.
5. 2-Li-phloroglucintrimethyläther: aus 16,8 g (0,1 Mol) Phloroglucintrimethyläther in abs. Äther mit der äquivalenten Menge Butyl-lithiumlösung durch sechzigstündiges Stehenlassen unter Stickstoff.
6. o-Toluol-magnesiumbromid: aus 2,4 g Magnesium in 100 ml abs. Äther und 17,1 g (0,1 Mol) o-Bromtoluol in abs. Äther gelöst.
7. m-Xylol-magnesiumbromid: aus 2,4 g Magnesium in 100 ml abs. Äther und 18,5 g (0,1 Mol) 4-Brom-m-Xylol in abs. Äther.
8. Mesitylenmagnesiumbromid: aus 2,4 g Magnesium in 100 ml abs. Äther und 19,9 g (0,1 Mol) Mesitylenbromid in abs. Äther gelöst.

Schmelzpunkte und Analysen der dargestellten Pentaphenylcyclopentadienole

-cyclopentadien-(2.4)-ol-(1)	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber.C Gef.C	H H	Cl Cl
1.3.4.5-Tetraphenyl-2-(p-chlorphenyl)	<u>25b</u>	C ₃₅ H ₂₅ ClO (497,0)	84,58 84,82	5,07 5,30	7,13 7,29
1.2.4.5-Tetraphenyl-3-(p-chlorphenyl)	<u>25c</u>	C ₃₅ H ₂₅ ClO (497,0)	84,58 84,40	5,07 5,34	7,13 7,17
3.4.5-Triphenyl-1.2-bis-(p-chlorphenyl)	<u>25d</u>	C ₃₅ H ₂₄ Cl ₂ O (531,5)	79,10 78,91	4,55 4,58	13,34 13,53
1.2.5-Triphenyl-3.4-bis-(p-chlorphenyl)	<u>25f</u>	C ₃₅ H ₂₄ Cl ₂ O (531,5)	79,10 78,99	4,55 4,44	13,34 13,49
2.4.5-Triphenyl-1.3-bis-(p-chlorphenyl)	<u>25g</u>	C ₃₅ H ₂₄ Cl ₂ O (531,5)	79,10 79,19	4,55 4,57	13,34 13,60
3.4-Diphenyl-1.2.5-tris-(p-chlorphenyl)	<u>25n</u>	C ₃₅ H ₂₃ Cl ₃ O (565,9)	74,28 74,20	4,10 4,02	18,79 18,87
1.5-Diphenyl-2.3.4-tris-(p-chlorphenyl)	<u>25o</u>	C ₃₅ H ₂₃ Cl ₃ O (565,9)	74,28 74,06	4,10 4,07	18,79 18,86
1.4-Diphenyl-2.3.5-tris-(p-chlorphenyl)	<u>25p</u>	C ₃₅ H ₂₃ Cl ₃ O (565,9)	74,28 74,17	4,10 4,21	18,79 18,92
4-Phenyl-1.2.3.5-tetra-kis-(p-chlorphenyl)	<u>25s</u>	C ₃₅ H ₂₂ Cl ₄ O (600,4)	70,02 69,92	3,70 3,43	23,62 23,51
1-Phenyl-2.3.4.5-tetra-kis-(p-chlorphenyl)	<u>25t</u>	C ₃₅ H ₂₂ Cl ₄ O (600,4)	70,02 70,28	3,70 3,65	23,62 23,41

-cyclopentadien-(2.4)-ol-(1)	Schmp. 'C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber.C Gef.C	H H	OCH ₃ OCH ₃
1.2.4.5-Tetraphenyl-3-(p-methoxyphenyl)	<u>27c</u>	C ₃₆ H ₂₈ O ₂ (492,6)	87,77 87,87	5,73 5,60	6,30 6,05
3.4.5-Triphenyl-1.2-bis-(p-methoxyphenyl)	<u>27d</u>	C ₃₇ H ₃₀ O ₃ (522,6)	85,03 85,00	5,79 5,97	11,88 11,70
1.2.5-Triphenyl-3.4-bis-(p-methoxyphenyl)	<u>27f</u>	C ₃₇ H ₃₀ O ₃ (522,6)	85,03 84,81	5,79 5,74	11,88 11,67
2.4.5-Triphenyl-1.3-bis-(p-methoxyphenyl)	<u>27g</u>	C ₃₇ H ₃₀ O ₃ (522,6)	85,03 85,00	5,79 5,78	11,88 11,66
1.3.4-Triphenyl-2.5-bis-(p-methoxyphenyl)	<u>27i</u>	C ₃₇ H ₃₀ O ₃ (522,6)	85,03 84,88	5,79 5,69	11,88 11,57
2.5-Diphenyl-1.3.4-tris-(p-methoxyphenyl)	<u>27m</u>	C ₃₈ H ₃₂ O ₄ (552,7)	82,59 82,69	5,84 5,72	16,85 16,79
3.4-Diphenyl-1.2.5-tris-(p-methoxyphenyl)	<u>27n</u>	C ₃₈ H ₃₂ O ₄ (552,7)	82,59 82,70	5,84 6,02	16,85 16,75
1.5-Diphenyl-2.3.4-tris-(p-methoxyphenyl)	<u>27o</u>	C ₃₈ H ₃₂ O ₄ (552,7)	82,59 82,76	5,84 5,94	15,85 16,73
1.4-Diphenyl-2.3.5-tris-(p-methoxyphenyl)	<u>27p</u>	C ₃₈ H ₃₂ O ₄ (552,7)	82,59 82,27	5,84 5,66	16,85 16,75
5-Phenyl-1.2.3.4-tetra-kis-(p-methoxyphenyl)	<u>27r</u>	C ₃₉ H ₃₄ O ₅ (582,7)	80,39 80,45	5,88 5,68	21,32 21,29
1-Phenyl-2.3.4.5-tetra-kis-(p-methoxyphenyl)	<u>27t</u>	C ₃₉ H ₃₄ O ₅ (582,7)	80,39 80,71	5,88 5,96	21,32 21,46

2.3.4.5-tetraphenyl- cyclopentadien-(2.4)-ol-(1)	Schmp. 'C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber.C Gef.C	H H
1-(o-Methylphenyl)-	<u>200</u>	C ₃₆ H ₂₈ O (442,6)	90,72 90,61	5,92 5,80
1-(o,p-Dimethylphenyl)-	<u>203</u>	C ₃₇ H ₃₀ O (476,6)	90,58 90,31	6,16 6,02
1-(o,o',p-Trimethyl- phenyl)-	<u>206</u>	C ₃₈ H ₃₂ O (504,7)	90,44 90,56	6,39 6,27
1-(o-Methyl-p-dimethyl- aminophenyl)-	<u>221</u>	C ₃₈ H ₃₄ NO (520,7)	87,83 88,06	N 2,70 2,68
1-(o-Methyl-p-methoxy- phenyl)-	<u>209</u>	C ₃₇ H ₃₀ O ₂ (506,5)	87,73 87,56	5,97 6,27
1-(o,o'-Dimethyl-p- methoxyphenyl)-	<u>212</u>	C ₃₈ H ₃₂ O ₂ (520,4)	87,69 87,84	6,15 6,25
1-(o,o'-Dimethoxy- phenyl)-	<u>215</u>	C ₃₇ H ₃₀ O ₃ (522,7)	85,03 85,44	OCH ₃ 5,79 11,88 11,60
1-(o,o',p-Trimethoxy- phenyl)-	<u>218</u>	C ₃₈ H ₃₂ O ₄ (552,7)	82,58 82,70	5,83 5,93
1-(m,m'-Dimethyl-p- dimethylaminophenyl)-	<u>227</u>	C ₃₉ H ₃₅ NO (533,7)	87,77 88,19	N 2,62 2,59
1-(m,m'-Dimethoxy-p- dimethylaminophenyl)-	<u>230</u>	C ₃₉ H ₃₅ NO ₃ (565,7)	82,80 82,63	2,48 2,65

-cyclopentadien-(2.4)-ol-(1)		Schmp. 'C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber.C Gef.C	H H	Br Br
2.3.4.5-Tetraphenyl-1- (p-bromphenyl)	<u>26a</u>	232-234	C ₃₅ H ₂₅ BrO (541,5)	77,63 77,57	4,65 4,34	14,75 14,48
1.3.4.5-Tetraphenyl- 2-(p-bromphenyl)	<u>26b</u>	109-110	C ₃₅ H ₂₅ BrO (541,5)	77,63 77,62	4,65 4,38	14,75 14,77
1.2.4.5-Tetraphenyl- 3-(p-bromphenyl)	<u>26c</u>	114-115	C ₃₅ H ₂₅ BrO (541,5)	77,63 77,76	4,65 4,92	14,75 14,73
3.4.5-Triphenyl-1.2- bis-(p-bromphenyl)	<u>26d</u>	270-272	C ₃₅ H ₂₄ Br ₂ O (620,4)	67,76 67,61	3,89 4,04	25,76 25,69
2.4.5-Triphenyl-1.3- bis-(p-bromphenyl)	<u>26g</u>	212-213	C ₃₅ H ₂₄ Br ₂ O (620,4)	67,76 67,87	3,89 3,76	25,76 25,78
2.5-Diphenyl-1.3.4- tris-(p-bromphenyl)	<u>26m</u>	194-195	C ₃₅ H ₂₃ Br ₃ O (699,3)	60,11 60,07	3,31 3,29	34,28 34,52
3.4-Diphenyl-1.2.5- tris-(p-bromphenyl)	<u>26n</u>	213-214	C ₃₅ H ₂₃ Br ₃ O (699,3)	60,11 59,88	3,31 3,42	34,28 34,45
1.4-Diphenyl-2.3.5- tris-(p-bromphenyl)	<u>26p</u>	150-151	C ₃₅ H ₂₃ Br ₃ O (699,3)	60,11 60,10	3,31 3,35	34,28 34,36
1.5-Diphenyl-2.3.4- tris-(p-bromphenyl)	<u>26o</u>	203-204	C ₃₅ H ₂₃ Br ₃ O (699,3)	60,11 60,47	3,31 3,38	34,28 34,13
5-Phenyl-1.2.3.4-tetra- kis-(p-bromphenyl)	<u>26r</u>	141-142	C ₃₅ H ₂₂ Br ₄ O (778,2)	54,02 54,04	2,85 2,75	41,07 41,05

-cyclopentadien-(2.4)-ol-(1)	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber.C		H		Br	
			Gef.C		H		Br	Br
4-Phenyl-1.2.3.5-tetra- kis-(p-bromphenyl)	<u>26s</u>	$C_{35}H_{22}Br_4O$ (778,2)	54,02 54,26		2,85 2,73		41,08 40,96	
1-Phenyl-2.3.4.5-tetra- kis-(p-bromphenyl)	<u>26t</u>	$C_{35}H_{22}Br_4O$ (778,2)	54,02 54,23		2,85 2,83		41,08 41,17	

7.3. Synthese der Pentaphenylcyclopentadienylbromide

Durch die Lösung des entsprechenden Pentaphenylcyclopentadienols in absolutem Benzol wird trockenes Bromwasserstoffgas geleitet, wobei sich die Lösung rot färbt. Während des Einleitens wird die Lösung zweimal kurz zum Sieden erhitzt und jeweils einige ml Benzol abdestilliert, um das gebildete Wasser zu entfernen (Rückbildung des Carbinols). Insgesamt wird circa 30 Minuten HBr-Gas eingeleitet, die Lösung soll gegen Ende der Reaktion kalt gesättigt sein.

Nachdem die Lösung drei Tage gut verschlossen aufbewahrt wurde, wird das Benzol im Vakuum weitgehend abdestilliert. Das Verbleibende Öl wird durch mehrtägiges Stehen im Vakuum restlos vom verbliebenen Lösungsmittel befreit.

Die Pentaphenylcyclopentadienylbromide fallen als rötlichgelbe amorphe Pulver an, die keinen definierten Schmelzpunkt besitzen.

Analysen und Ansätze der dargestellten Pentaphenylcyclopentadienylbromide

-cyclopentadienylbromid	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber.C Gef.C	H H	Br Br	aus Carbinol
1.3.4.5-Tetraphenyl- 2-(p-methoxyphenyl)	<u>34b</u> $C_{36}H_{27}BrO$ (555,5)	77,84 78,04	4,90 5,08	14,39 14,15	<u>27b</u>
1.2.4.5-Tetraphenyl- 3-(p-methoxyphenyl)	<u>34c</u> $C_{36}H_{27}BrO$ (555,5)	77,84 78,05	4,90 5,08	14,39 14,51	<u>27c</u>
3.4.5-Triphenyl-1.2- bis-(p-methoxyphenyl)	<u>34d</u> $C_{37}H_{29}BrO_2$ (585,6)	75,90 75,76	4,98 4,98	13,65 13,82	<u>27b</u>
2.4.5-Triphenyl-1.3- bis-(p-methoxyphenyl)	<u>34g</u> $C_{37}H_{29}BrO_2$ (585,6)	75,90 75,83	4,98 4,72	13,65 13,46	<u>27c</u>
2.5-Diphenyl-1.3.4- tris-(p-methoxyphenyl)	<u>34m</u> $C_{38}H_{31}BrO_3$ (615,6)	74,14 74,34	5,08 5,03	12,98 12,80	<u>27f</u>
3.4-Diphenyl-1.2.5- tris-(p-methoxyphenyl)	<u>34n</u> $C_{38}H_{31}BrO_3$ (615,6)	74,14 74,27	5,08 5,24	12,98 13,03	<u>27i</u>
1.5-Diphenyl-2.3.4- tris-(p-methoxyphenyl)	<u>34o</u> $C_{38}H_{31}BrO_3$ (615,6)	74,14 74,32	5,08 5,19	12,98 12,71	<u>27o</u>
1.4-Diphenyl-2.3.5- tris-(p-methoxyphenyl)	<u>34p</u> $C_{38}H_{31}BrO_3$ (615,6)	74,14 73,94	5,08 4,80	12,98 12,85	<u>27p</u>
5-Phenyl-1.2.3.4-tetra- kis-(p-methoxyphenyl)	<u>34r</u> $C_{39}H_{33}BrO_4$ (645,6)	72,56 72,77	5,15 5,10	12,38 12,21	<u>27o</u>
1.2.3.4.5-Pentakis- (p-methoxyphenyl)	<u>34u</u> $C_{40}H_{35}BrO_5$ (675,6)	71,11 71,31	5,22 5,09	11,83 11,99	<u>27e</u>

-cyclopentadienylbromid	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber.C Gef.C	H H	Br Br	aus Carbinol
2.3.4.5-Tetraphenyl- 1-(p-bromphenyl)	$C_{35}H_{24}Br_2$ (604,4)	69,55 69,75	4,00 3,82	26,44 26,61	<u>22a</u>
1.3.4.5-Tetraphenyl- 2-(p-chlorphenyl)	$C_{35}H_{24}BrCl$ (560,0)	75,08 75,18	4,32 4,40	14,27 14,21	<u>25b</u> Cl 6,33 6,23
1-(o-Methylphenyl)- 2.3.4.5-tetraphenyl	$C_{36}H_{27}Br$ (539,5)	80,14 80,26	5,04 5,08	14,81 14,98	<u>200</u>
1-(o,o'-Dimethylphenyl)- 2.3.4.5-tetraphenyl	$C_{37}H_{29}Br$ (553,6)	80,28 80,25	5,28 5,39	14,44 14,31	<u>203</u>
1-(o,o'.p-Trimethylphenyl)- 2.3.4.5-tetraphenyl	$C_{38}H_{31}Br$ (567,6)	80,41 80,27	5,50 5,41	14,08	<u>206</u>
1-(o,o'-Dimethoxyphenyl)- 2.3.4.5-tetraphenyl	$C_{37}H_{29}BrO_2$ (585,6)	75,89 75,81	4,99 5,07	13,65	<u>215</u>
1-(o,o'.p-Trimethoxyph- enyl)-2.3.4.5-tetraphenyl	$C_{38}H_{31}BrO_3$ (615,6)	74,14 74,12	5,08 4,87	12,98 13,12	<u>218</u>

7.4. Darstellung der Freien Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikale

Die Freien Radikale werden in Benzol/Triäthylamin (100:2) in circa 10^{-4} m Lösung gemessen.

Die bereits das Pentaphenylcyclopentadienylbromid (20 mg) enthaltende Meßküvette wird mit dem durch circa einstündiges Einleiten von vorgereinigtem Stickstoff vom Sauerstoff befreiten Lösungsmittel völlig gefüllt und gut verschlossen. Innerhalb einiger Stunden ist eine zur Messung ausreichende Radikalkonzentration erreicht.

Bestrahlt man die Meßküvette mit UV-Licht, kann die Messung schon nach circa 30 Minuten vorgenommen werden.

Bei der Erzeugung der Pentaphenylcyclopentadienyl-Radikale mittels Molekularsilber löst man das Pentaphenylcyclopentadienylbromid (30-40 mg) in wie oben beschrieben mit Stickstoff gespültem Benzol. Erst unmittelbar vor der Messung wird eine Spatelspitze Molekularsilber in die Meßküvette gegeben.

Die Freien Radikale können in Substanz gewonnen werden. Selbst in völlig trockenem Zustand ist jedoch bei längerem Liegen eine Gewichtszunahme festzustellen. Infolge ihrer großen Sauerstoffempfindlichkeit zeigen die Lösungen vorher isolierter Radikale wesentlich schlechter aufgelöste Absorptions- und EPR-Spektren als Lösungen, in denen die Radikale direkt auf einem der oben beschriebenen Wege erzeugt wurden. Da die Auflösung der Spektren ein wesentlich besseres Reinheitskriterium als die Elementaranalyse ist, wird auf die Isolierung der Radikale in analysenreiner Form verzichtet.

7.5. Synthese der Hexaarylbenzole

10 mMol des entsprechenden Tetraphenylcyclopentadienons werden mit 40 mMol Tolan im offenen Kolben innig vermischt und vorsichtig zusammengeschmolzen. Man erhitzt bis zum leichten Rückfluß. Dabei entfärbt sich die Schmelze unter Gasentwicklung. Wenn sich farblose Kristalle an der Glaswand absetzen, läßt man erkalten und kocht nach Zerkleinern des Schmelzkuchens mit Aceton aus. Es wird scharf abgesaugt und das Produkt mehrere Male aus Diphenyläther umkristallisiert. Fallen dabei stark gelbgefärbte Substanzen an, wird vor dem Umkristallisieren in Xylol aufgenommen und mit Aktivkohle aufgekocht.

Die Ausbeuten liegen bei 75-85% der Theorie.

Schmelzpunkte, Analysen, Ausbeuten und Ansätze der dargestellten Hexaarylbenzole^{a)}

-benzol	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber.C (Gef.C)	H H	Ausb. g (%)	Ansatz 7,1g Tolan und
2.3-Bis-(p-methylphenyl)- 1.4.5.6-tetraphenyl	<u>44e</u>	C ₄₄ H ₃₄ (562,8)	93,91 93,81	6,09 6,08	4,4 (78)	4,1g <u>16e</u>
3.4-Bis-(p-methylphenyl)- 1.2.5.6-tetraphenyl	<u>44f</u>	C ₄₄ H ₃₄ (562,8)	93,91 93,95	6,09 6,19	4,2 (75)	4,1g <u>16f</u>
2.5-Bis-(p-methylphenyl)- 1.3.4.6-tetraphenyl	<u>44i</u>	C ₄₄ H ₃₄ (562,8)	93,91 93,95	6,09 6,29	4,4 (78)	4,1g <u>16i</u>
2.3-Bis-(biphenyl-1-[4])- 1.4.5.6-tetraphenyl	<u>45e</u>	C ₅₄ H ₃₈ (686,9)	94,42 94,59	5,58 5,64	5,6 (81)	5,4g <u>17e</u>
3.4-Bis-(biphenyl-1-[4])- 1.2.5.6-tetraphenyl	<u>45f</u>	C ₅₄ H ₃₈ (686,9)	94,42 94,37	5,58 5,62	5,8 (84)	5,4g <u>17f</u>
2.5-Bis-(biphenyl-1-[4])- 1.3.4.6-tetraphenyl	<u>45i</u>	C ₅₄ H ₃₈ (686,9)	94,42 94,20	5,58 5,86	5,8 (84)	5,4g <u>17i</u>
2.3-Bis-(p-chlorphenyl)- ^{b)} 1.4.5.6-tetraphenyl	<u>46e</u>	C ₄₂ H ₂₈ Cl ₂ (603,6)	83,58 83,65	4,68 4,83	4,3 11,82	4,5g <u>18e</u>
3.4-Bis-(p-chlorphenyl)- 1.2.5.6-tetraphenyl	<u>46f</u>	C ₄₂ H ₂₈ Cl ₂ (603,6)	83,58 83,46	4,68 4,96	4,7 11,80	4,5g <u>18f</u>
2.5-Bis-(p-chlorphenyl)- 1.3.4.6-tetraphenyl	<u>46i</u>	C ₄₂ H ₂₈ Cl ₂ (603,6)	83,58 83,48	4,68 4,73	4,2 11,48	4,5g <u>18i</u>

a) Zur besseren Übersicht sind die Hexaarylbenzole nach ihrer Herkunft benannt und beziffert worden

b) Die Verbindungen 46e und 48e wurden bereits beschrieben. (38) bzw. (39)

-benzol	Schmp. 'C	Summenformel (Mol., -Gew.)	Ber. C Gef. C	H H	Br Br	Ausb. g (%)	Ansatz 7,1g Tolan und
2.3-Bis-(p-bromphenyl)- 1.4.5.6-tetraphenyl	<u>47e</u>	317	$C_{42}H_{28}Br_2$ (692,5)	72,84 72,98	4,08 4,23	23,08 23,10	5,1 (74)
3.4-Bis-(p-bromphenyl)- 1.2.5.6-tetraphenyl	<u>47f</u>	321	$C_{42}H_{28}Br_2$ (692,5)	72,84 73,05	4,08 4,06	23,08 23,04	5,4 (78)
2.5-Bis-(p-bromphenyl)- 1.3.4.6-tetraphenyl	<u>47i</u>	374	$C_{42}H_{28}Br_2$ (692,5)	72,84 73,04	4,08 4,27	23,08 22,92	5,2 (75)
2.3-Bis-(p-methoxyphenyl)- 1.4.5.6-tetraphenyl	<u>48e</u>	284	$C_{44}H_{34}O_2$ (594,8)	88,86 89,02	5,76 5,72		4,8 (80)
3.4-Bis-(p-methoxyphenyl)- 1.2.5.6-tetraphenyl	<u>48f</u>	284	$C_{44}H_{34}O_2$ (594,8)	88,86 88,95	5,76 5,71		5,1 (84)
2.5-Bis-(p-methoxyphenyl)- 1.3.4.6-tetraphenyl	<u>48i</u>	339	$C_{44}H_{34}O_2$ (594,8)	88,86 88,97	5,76 5,81		4,8 (80)
2.3-Bis-(p-dimethylaminophe- nyl)-1.4.5.6-tetraphenyl	<u>49e</u>	306	$C_{46}H_{40}N_2$ (620,8)	88,99 88,85	6,49 6,41	N 4,51 4,51	4,8 (77)
3.4-Bis-(p-dimethylaminophe- nyl)-1.2.5.6-tetraphenyl	<u>49f</u>	306	$C_{46}H_{40}N_2$ (620,8)	88,99 88,86	6,49 6,76	4,51 4,56	4,6 (74)
2.5-Bis-(p-dimethylaminophe- nyl)-1.3.4.6-tetraphenyl	<u>49i</u>	362	$C_{46}H_{40}N_2$ (620,8)	88,99 89,08	6,49 6,71	4,51 4,42	4,9 (78)

7.6. Synthese der Tetraphenylthiophene und -1.1-dioxide

Im offenen Kolben werden 2 mMol des entsprechend substituierten Tetraphenylcyclopentadienons mit 100 mg Schwefel vermischt. Ein genaues Abwiegen der berechneten Schwefelmenge ist unbedingt erforderlich, da ein Überschuß die Reaktion stark beeinträchtigt. Das Gemenge wird mit kleiner Flamme vorsichtig zum Schmelzen gebracht, wobei unter Gasentwicklung die Farbe nach braun wechselt. Es wird einige Zeit bis zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Schmelzkuchen zerkleinert und in 40 ml Eisessig aufgenommen. Es fallen kleine Nadeln an, die scharf abgesaugt und mit Methanol gewaschen werden.

Die Ausbeuten liegen zwischen 70 bis 80 % der Theorie.

Zur Oxidation wird das Tetraphenylthiophen in Eisessig gelöst und unter Zusatz von 30%igem Wasserstoffperoxid in 2,5-3 molarem Überschuß einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der gelben Reaktionslösung kristallisieren beim Erkalten gelbe Prismen aus, die aus Alkohol/Chloroform umkristallisiert werden.

2.5-Diphenyl-3.4-bis-(p-methoxyphenyl)-thiophen

Mol.-Gew.: 448,6	Ber. C 80,33	H 5,39	s 7,15
$C_{30}H_{24}O_2S$	Gef. C 80,67	H 5,30	S 7,35
Schmp. : 184°C			

5-Phenyl-2.3.4-tris-(p-methoxyphenyl)-thiophen

Mol.-Gew.: 478,6	Ber. C 77,79	H 5,48	
$C_{31}H_{26}O_3S$	Gef. C 77,59	H 5,39	
Schmp. : 175°C			

3.4-Diphenyl-2.5-bis-(p-methoxyphenyl)-thiophen-1.1-dioxid

Mol.-Gew.: 480,6	Ber. C 74,98	H 5,03	S 6,67
$C_{30}H_{24}O_4S$	Gef. C 74,93	H 5,08	S 6,42
Schmp. : 278°C			

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Synthese und Eigenschaften substituierter Tetraphenylcyclopentadienone und der sich daraus ableitenden Pentaphenylcyclopentadienole, -bromide und -radikale beschrieben.

Aus den p-methoxy-, p-chlor- und p-bromsubstituierten Tetraphenylcyclopentadienonen werden Serien von Pentaphenylcyclopentadienolen hergestellt und diese mit HBr in die entsprechenden Pentaphenylcyclopentadienylbromide überführt. Aus diesen werden mit Molekularsilber bzw. mit Triäthylamin die Freien Radikale erzeugt und spektroskopisch untersucht.

Verschiedene Synthesen zur Darstellung substituierter Tetraphenylcyclopentadienone werden verglichen und es wird eine Variante zur Kondensation nach W.DILTHEY und F.QUINT angegeben, über die die Einführung von p-ständigen Nitrogruppen in das Tetraphenylcyclopentadienonsystem ermöglicht wird, einige Verbindungen in besserer Ausbeute erhalten und Lücken in den bereits vorhandenen Serien substituierter Tetraphenylcyclopentadienone geschlossen werden können.

Es sind 19 Tetraphenylcyclopentadienone, 43 Pentaphenylcyclopentadienole und 17 Pentaphenylcyclopentadienylbromide erstmals in analysenreiner Form dargestellt worden. (Von den Ausgangsprodukten zur Tetraphenylcyclopentadienonsynthese war das 4-Brom-4'-dimethylaminobenzil noch unbekannt). Ferner wird die Synthese von substituierten Hexaphenylbenzolen beschrieben (12 Vertreter dieser Körperklasse werden erstmals dargestellt) und die Möglichkeit untersucht, über substituierte Tetraphenylcyclopentadienone zu Tetraphenylthiophenen bzw. zu deren 1.1-dioxiden zu gelangen.

Besondere Aufmerksamkeit wurde auf die Konstitutionssicherung der bei der Kondensation mono-p-substituierter Benzile und Dibenzylketone gebildeten Tetraphenylcyclopentadienone gerichtet. Dazu werden die Verbindungen fraglicher Substituentenapordnung über die Carbinole und Bromide in die Freien Radikale überführt, deren Elektronenspektren aufgenommen und durch Vergleich mit konstitutionell gesichertem Material zugeordnet.

Es werden die Ultrarot-, NMR-, Massen- und Elektronenspektren

der Tetraphenylcyclopentadienone und ihrer Folgeprodukte untersucht und diskutiert.

Die Verbindungen fraglicher Substituentenanordnung werden durch eine DIELS-ALDER-Reaktion mit Diphenylacetylen in die entsprechenden substituierten Hexaarylbenzole überführt und deren Schmelzpunkte mit denen konstitutionell gesicherter Verbindungen verglichen.

Weiter werden die Tetraphenylcyclopentadienone durch Reduktion in die Metallketylen überführt und diese mit Hilfe der EPR-Spektroskopie untersucht.

Schließlich werden Tetraphenylcyclopentadienone des Typs h zu Vergleichszwecken eindeutig synthetisiert.

Alle Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, daß die durch Kondensation mono-substituierter Ausgangsverbindungen entstehenden Tetraphenylcyclopentadienone im Sinne einer „cis“-Kondensation gebildet werden. Der Mechanismus wird im Zusammenhang mit dem Substituenteneinfluß diskutiert und für alle Substituenten mit Elektronen-Donator-Wirkung bestätigt.

Weiter werden Wege vorgeschlagen und untersucht, durch „gegenseitige“ Substitution, das heißt, durch Kondensation von zum Beispiel Donator-substituierten Benzilen mit Acceptor-substituierten Dibenzylketonen, die Bildung von Tetraphenylcyclopentadienonen des Typs h zu erzwingen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß es aufgrund dieser Untersuchungen möglich ist, fast alle denkbaren substituierten Tetraphenylcyclopentadienone zu synthetisieren. Damit ist der Untersuchung von Substituenteneffekten wegen der Bedeutung des Tetraphenylcyclopentadienons als einer Schlüsselsubstanz für verschiedenste Verbindungstypen ein vielfach variierbarer Weg eröffnet.

9. Literaturverzeichnis

- 1) K.ZIEGLER, B.SCHNELL, Liebigs Ann.Chem. 445,166 (1925)
- 2) G.ULICH, LÖWENSTEIN, Ber.dtsch.chem.Ges.58,2656 (1925)
- 3) W.DILTHEY, O.TRÜSKEN, K.PLUM, W.SCHOMMER, J.prakt.Chem.141, 331 (1934)
- 4) M.A.OGLIARUSO, M.G.ROMANELLI, E.I.BECKER, Chem.Reviews, Vol 65,3 (1965)
- 5) T.I.KEALY, P.L.PAUSON, Nature (London),168,1039 (1951)
- 6) R.BRESLOW, H.W.CHANG, W.A.YAGER, J.Amer.chem.Soc.85,2033 (1963)
- 7) W.BROSER, H.KURRECK, P.SIEGLE, chem.Ber. 100,788 (1967)
- 8) L.MEHR, E.I.BECKER, P.E.SPOERRI, J.Amer.chem.Soc.77,984 (1955)
- 9) G.SCHRAUZER, J.Amer.chem.Soc.81,5307 (1959)
- 10) W.DILTHEY, F.QUINT, J.Amer.chem.Soc.128,139 (1930)
- 11) WOGGON, Diplomarbeit FU-Berlin 1969
- 12) P.SIEGLE, Diplomarbeit FU-Berlin 1965
- 13) P.SIEGLE, Dissertation FU-Berlin 1967
- 14) L.F.FIESER, M.FIESER, "Topics in Organic Chemistrie"1963,531ff
- 15) V.FD'AGOSTINO, M.J.DUMN, A.E.EHRLICH, E.I.BECKER, J.org.Chem. 23,1539 (1958)
- 16) H.FRIEDMANN, B.S.THESES, Polytechnic Institute of Brooklyn, June 1964
- 17) E.L.SHAPIRO, E.I.BECKER, J.Amer.chem.Soc.75,4769 (1953)
- 18) M.A.OGLIARUSO, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1960
- 19) W.DILTHEY, LEONHARD, Ber.dtsch.chem.Ges.73,430 (1940)
- 20) H.KURRECK, W.BROSER, Z.Naturforsch.2Ob,943 (1965)
- 21) E.MC NELIS, Chem.Reviews,March 1964,private communication
- 22) M.A.OGLIARUSO, M.G.ROMANELLI, E.I.BECKER, Chem.Reviews, 65,261ff (1965)
- 23) S.B.COAN, D.E.TRUCKER, E.I.BECKER, J.Amer.chem.Soc.75,900 (1953)
- 24) H.J.HAINK mit Dr.H.GRUNDER, Diplomarbeit FU-Berlin 1969
- 25) W.J.RICHTER mit Dr.H.GRUNDER, Diplomarbeit FU-Berlin 1969
- 26) M.M.BURSEY, R.D.RIEKE, T.A.ELWOOD, L.R.DUSOLD, J.Amer.chem.Soc. 90,1557 (1968)
- 27) M.M.BURSEY, T.A.ELWOOD, P.F.ROGERSON, Tetrahedron Letters, 25,605 (1969)
- 28) H.GILMAN, W.LANGHAM, A.L.JAKOBY, J.Amer.chem.Soc.61,106 (1939)
- 29) H.GILMAN, W.LANGHAM, F.W.MOORE, J.Amer.chem.Soc.62,2330 (1940)
- 30) H.KURRECK, W.BROSER, Chem.Ber.98,11 (1965)

- 31) H.KURRECK, W.BROSER, Z.Naturforsch.25b,10 (1970)
- 32) L.F.FIESER, M.FIESER, "Organic Experiments"303-312 (1964)
- 33) M.M.BURSEY, T.A.ELWOOD, Organic Mass-Spektometrie VolI 531,1968
- 34) S.B.COAN, D.E.TRUCKER, E.I.BECKER J.Amer.chem.Soc.77,60 (1955)
- 35) W.BROSER, H.KURRECK, Z.Naturforsch.24b,1199 (1969)
- 36) W.BROSER, H.KURRECK, P.SIEGLE, J.REUSCH, Z.Naturforsch.
24b,685 (1969)
- 37) D.RENNOCH, Diplomarbeit FU-Berlin 1970
- 38) W.HÜBEL, C.HOOGZAND, Chem.Ber.93,103 (1960)
- 39) P.BERGMANN, H.PAUL, Chem.Ber.100,828 (1967)

Lebenslauf

Am 3.Mai 1939 wurde ich in Sonneberg/Thür. als Sohn des Chemikers Dr. Hans-Joachim Reusch und seiner Ehefrau Erika, geb. Gentzen geboren.

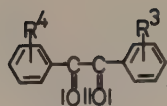
Die Prüfung der mittleren Reife bestand ich im Jahre 1955 und 1957 legte ich die Reifeprüfung in Sonneberg/Thür. ab.

Vom Herbst 1959 bis Mai 1960 studierte ich an der Humboldt-Universität Berlin, wechselte dann meinen Wohnsitz und setzte das Chemiestudium an der Freien Universität Berlin fort.

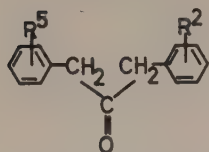
Die Diplomhauptprüfung bestand ich 1967 und fertigte anschließend unter der Leitung von Herrn Professor Dr.W.Broser meine Diplomarbeit an. Seit Februar 1968 bin ich wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Herrn Professor Dr.W. Broser.

Von Mai 1967 bis Mai 1968 war ich wissenschaftlicher Hilfsassistent, wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft bis Dezember 1969 angestellt und bin seit Januar 1970 als wissenschaftlicher Assistent am Institut für Organische Chemie tätig.

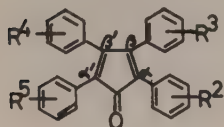
Seit August 1964 bin ich verheiratet und habe zwei Kinder.



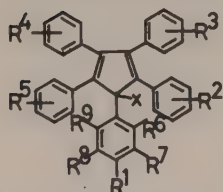
Benzile



Dibenzylketone

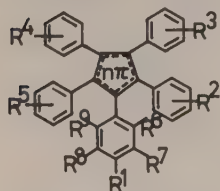


Tetracyclone



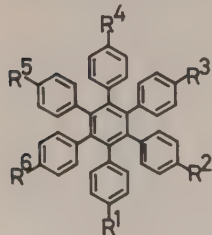
Carbinole: $x=OH$

Bromide: $x=Br$



Radikale: $n=5$

Kationen: $n=4$



Hexaaryl-benzole

	R^1	$R^2(p)$	$R^3(p)$	$R^4(p)$	$R^5(p)$	$R^6(p)$
<u>a</u>	+					
<u>b</u>		+				
<u>c</u>			+			
<u>d</u>	+	+				
<u>e</u>		+	+			
<u>f</u>			+	+		
<u>g</u>	+			+		
<u>h</u>		+		+		
<u>i</u>		+				+
<u>k</u>	+	+	+			
<u>l</u>	+	+		+		
<u>m</u>	+		+	+		
<u>n</u>	+	+				+
<u>o</u>		+	+	+		
<u>p</u>		+	+			+
<u>r</u>	+	+	+	+		
<u>s</u>	+	+	+			+
<u>t</u>		+	+	+	+	
<u>u</u>	+	+	+	+	+	
<u>v</u>	+	+	+	+	+	+

+ oder ein Substituent im R-Schlüssel bedeutet $R^n \neq H$. Leerstelle im R-Schlüssel bedeutet $R^n = H$ oder R^n tritt in der betreffenden Verbindung nicht auf.

Ben- zil	Dibenzyl- keton	Tetra- cyclon	Carbi- nol	Bromid	Radikal	Hexaaryl- benzol
<u>1</u>	<u>8</u>	<u>15</u>	<u>22</u>	<u>29</u>	<u>36</u>	<u>43</u>
<u>2</u>	<u>9</u>	<u>16</u>	<u>23</u>	<u>30</u>	<u>37</u>	<u>42</u>
<u>3</u>	<u>11</u>	<u>17</u>	<u>24</u>	<u>31</u>	<u>38</u>	<u>45</u>
<u>4</u>	<u>11</u>	<u>18</u>	<u>25</u>	<u>32</u>	<u>39</u>	<u>46</u>
<u>5</u>	<u>12</u>	<u>19</u>	<u>26</u>	<u>33</u>	<u>40</u>	<u>47</u>
<u>6</u>	<u>13</u>	<u>20</u>	<u>27</u>	<u>34</u>	<u>41</u>	<u>48</u>
<u>7</u>	<u>14</u>	<u>21</u>	<u>28</u>	<u>35</u>	<u>42</u>	<u>49</u>

Die Ketylen der Tetracyclone erhalten keine eigene Nummerierung, vielmehr werden sie im Text durch die Muttersubstanz charakterisiert.

Ben- zil	Tetracyclon	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
<u>100</u>	<u>106</u>		Cl(o)	Cl(o)	
<u>102</u>	<u>107</u>		NO ₂ (p)	NO	
<u>103</u>	<u>108</u>		NO ₂ (p)	NO ₂ (p)	
<u>104</u>	<u>109</u>		OCH ₃ (o)	OCH ₃ (o)	
<u>105</u>	<u>110</u>		Br(p)	N(CH ₃) ₂ (p)	
	<u>111</u>	Br(p)	Cl(p)	Cl(p)	Br(p)
	<u>112</u>	Cl(p)	Br(p)	Br(p)	Cl(p)
	<u>113</u>	Br(p)	C ₆ H ₅ (p)		
	<u>114</u>	Br(p)	N(CH ₃) ₂ (p)		
	<u>115</u>	Br(p)	N(CH ₃) ₂ (p)	N(CH ₃) ₂ (p)	
	<u>116</u>	N(CH ₃) ₂ (p)	Br(p)		N(CH ₃) ₂ (p)
	<u>117</u>	Br(p)	N(CH ₃) ₂ (p)		Br(p)
	<u>118</u>	N(CH ₃) ₂ (p)	Br(p)	Br(p)	N(CH ₃) ₂ (p)

Ben- zil	Bromid	Radikal	R ¹	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹
<u>200</u>	<u>201</u>	<u>202</u>		CH ₃			
<u>203</u>	<u>204</u>	<u>205</u>	CH ₃	CH ₃			
<u>206</u>	<u>207</u>	<u>208</u>	CH ₃	CH ₃			CH ₃
<u>209</u>	<u>210</u>	<u>211</u>	CH ₃ O	CH ₃			
<u>212</u>	<u>213</u>	<u>214</u>	CH ₃ O	CH ₃			CH ₃
<u>215</u>	<u>216</u>	<u>217</u>		CH ₃ O			CH ₃ O
<u>218</u>	<u>219</u>	<u>220</u>	CH ₃ O	CH ₃ O			CH ₃ O
<u>221</u>	<u>222</u>	<u>223</u>	N(CH ₃) ₂	CH ₃			
<u>224</u>	<u>225</u>	<u>226</u>	N(CH ₃) ₂	CH ₃			CH ₃
<u>227</u>	<u>228</u>	<u>229</u>	N(CH ₃) ₂		CH ₃	CH ₃	
<u>230</u>	<u>231</u>	<u>232</u>	N(CH ₃) ₂		CH ₃ O	CH ₃ O	

